COMPTES RENDUS

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 9 JUIN 1873.

PRÉSIDENCE DE M. DE QUATREFAGES.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le Ministre de l'Instruction publique adresse l'ampliation du décret par lequel le Président de la République approuve l'élection de M. *Resal*, en remplacement de feu M. le baron *Ch. Dupin*.

M. Resal, absent pour un service public, ne peut assister à la séance.

« M. **Dupuy de Lome**, en faisant hommage à l'Académie, au nom de M. le Ministre de la Marine, du premier numéro du *Mémorial de l'Artillerie de la Marine* et de son annexe l'*Aide-Mémoire d'Artillerie*, s'exprime comme il suit :

» Ce Recueil traite principalement des questions qui intéressent l'armement de la flotte, celui des batteries de côtes et des places du littoral. Il est destiné à tenir nos officiers, plus particulièrement ceux de l'armée de mer, au courant des progrès réalisés tant en France qu'à l'étranger, dans cette branche spéciale de l'artillerie.

» Par la création des navires cuirassés, la France, qui a eu l'initiative de

ces constructions nouvelles, a obtenu et conservé pendant un temps le résultat cherché par elle de rendre les navires de guerre indestructibles par l'artillerie et par conséquent d'accroître la puissance relative des marines les moins nombreuses.

» Aussi l'Angleterre, qui dominait sur les mers par le nombre de ses vaisseaux de guerre, s'est-elle vivement émue à l'apparition des navires cuirassés, et, faisant immédiatement les plus grands efforts pour restituer à l'artillerie sa puissance de destruction, elle s'est posé le problème difficile de percer les cuirasses de plus en plus épaisses des nouveaux navires de guerre.

» Dès les premiers progrès faits dans cette voie par une nation maritime, les autres ne pouvaient s'abstenir d'efforts analogues pour accroître aussi la puissance de leur artillerie. La solution de ce problème a exigé et exige encore un travail considérable, des études de tous les instants et le remaniement complet de toutes les parties du matériel.

» C'est ainsi, pour ne parler que de ce qui se passe dans notre pays, que nos canons, dont le plus lourd (le canon lisse de 50) pesait autrefois 4663 kilogrammes, atteignent aujourd'hui 5000, 8000, 15000, 21000 et 35000 kilogrammes, lourdes masses pour lesquelles il a fallu créer des organes mécaniques pour les manœuvrer et pour les maîtriser dans le mouvement de recul : les poids des projectiles lancés par ces canons ont été portés à 45, 75, 144, 216 et 342 kilogrammes.

» Pour permettre aux canons de résister aux efforts nécessités par la mise en mouvement de projectiles pesant trois fois le poids du boulet sphérique de même calibre et lancés avec des vitesses comprises entre 410 et 450 mètres, vitesses qu'on tend à dépasser encore aujourd'hui, il a fallu étudier de nouveaux systèmes de construction et chercher des poudres moins brisantes que notre ancienne poudre de guerre. Ce sont toutes ces recherches, et celles analogues poursuivies à l'étranger, qui occuperont, au moins pendant un temps, la plus large place dans le *Mémorial de l'Artillerie de la Marine*.

» Le premier numéro qui est mis sous les yeux de l'Académie contient :

» 1° Un aperçu très-sommaire des nombreuses expériences exécutées, dans ces dernières années, tant par la Commission de Gavre que par les autres Commissions permanentes et temporaires instituées au Département de la Marine;

» 2° Une note du général Frébault sur les travaux faits par la Marine française pour le tubage intérieur des bouches à feu frettées, travaux qui ont con-

duit à l'adoption, en 1870, des nouveaux canons en fonte, frettés, tubés, se chargeant par la culasse;

» 3° Le compte rendu d'expériences exécutées à Gavre sur l'artillerie modèle 1870, mentionnée ci-dessus;

» 4° Le compte rendu d'expériences exécutées à Nevers sur un canon de 9 centimètres en acier, auquel on avait appliqué le procédé de tubage des canons de la Marine;

» 5° Le résumé historique des expériences de date ancienne, entreprises au département de la Marine pour la création d'un système d'artillerie rayée;

» 6° La première partie d'une étude sur la résistance des tubes métalliques, applicables à la construction des canons, par le colonel Virgile;

» 7° Une note du capitaine Sebert, coordonnant les formules le plus habituellement employées dans l'examen des questions d'artillerie, formules établies pour la plupart par M. Hélie, le savant rapporteur de la Commission de Gavre;

» 8° Une description sommaire des bouches à feu anglaises de gros calibre, accompagnée de planches indiquant le mode de construction de ces engins de guerre.

» 9° Le compte rendu des expériences sur les poudres à canon de différentes espèces, exécutées en Angleterre par la Commission des substances explosibles, et dont notre confrère, le général Morin, a déjà entretenu l'Académie dans sa séance du 25 mars 1872. On trouvera dans l'Atlas du *Mémorial* la reproduction des courbes dressées par la Commission, et représentant les durées des parcours des projectiles dans l'âme du canon, leurs vitesses à chaque instant, enfin les pressions des gaz poussants, le tout en fonction des espaces parcourus. Toutefois la courbe des pressions est déduite par le calcul de celle des vitesses, les pressions n'ayant été directement observées par les expérimentateurs anglais au moyen des indicateurs à écrasement que dans des essais ultérieurs dont les résultats n'ont pas été rapprochés des pressions déduites des calculs, du moins dans aucun document venu à notre connaissance.

» Le premier numéro de l'*Aide-Mémoire* contient, avec planches à l'appui, la description des deux systèmes de bouches à feu rayées qui ont précédé celui de 1870.

» Un tableau inséré dans l'Atlas résume toutes les données relatives aux canons lisses aujourd'hui abandonnés. »

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Note sur la présence de l'acide avique dans un échantillon de guano, et réflexions sur l'estimation de la valeur vénale des engrais d'après leur analyse élémentaire* (1); par M. E. Chevreul.

« Le 7 de mai 1866 je fis connaître sous le nom d'*acide élique* (ἔλαιον, *huile*) une espèce chimique dont je venais de reconnaître l'existence dans le suint de mouton; parfaitement liquide au-dessus de 16 degrés, l'acide élique commençait à prendre de la viscosité de 15 à 14 degrés (2).

» Le 6 de décembre 1869 je revins sur l'acide *élique*, et j'annonçai à l'Académie avoir retiré de cet acide, essentiellement inodore, un acide nouveau que j'appelai *avique*, tant son odeur avec *celle des oiseaux* me paraissait identique (3)! N'y avait-il pas quelque hardiesse à donner le nom *avique* (*avis*) à un produit du suint de mouton? Elle fut justifiée le 6 de février 1871, lorsque le hasard me fit reconnaître l'*acide avique* dans les plumes d'un *albatros* (4); qu'on me permette d'en rappeler la circonstance, comme complément de ma Communication actuelle.

» Un obus prussien, tombé le 20 de janvier dans un cabinet de quelques mètres de superficie touchant à ma bibliothèque, m'obligea les jours suivants, après les nuits passées dans les serres du Muséum, au lieu de rentrer chez moi pour m'y reposer quelques heures, de me jeter sur un matelas dressé dans une des pièces de l'administration. La première matinée que j'y passai, en ouvrant une fenêtre après trois heures de sommeil, je sentis une odeur qui était bien celle de l'*acide avique;* en cherchant d'où elle provenait, guidé par l'odorat, je tombai *en arrêt* devant un paquet ficelé; l'ayant ouvert, je reconnus la peau d'un *albatros*, pourvue de ses plumes, et c'est de celles-ci que j'extrayai l'*acide avique* dont j'ai déjà entretenu l'Académie, et que dès lors je fus à l'abri dela critique d'avoir donné le nom d'*avique* à *un produit du mouton*.

» Si l'*odorat* m'a bien servi, je lui dois une nouvelle observation, et il s'agit encore de l'*acide avique* existant dans un produit bien estimé des

---

(1) Cette Note, lue à l'Académie dans la séance du 2 juin, doit être considérée comme un complément de quelques réflexions sur les engrais et les aliments envisagés au point de vue de leur composition immédiate, réflexions qui ont paru dans le *Bulletin des séances de la Société centrale d'Agriculture de France*, 1854 à 1855, 2e série, t. X.

(2) *Comptes rendus*, t. LXII, p. 1016.

(3) *Comptes rendus*, t. LXIX, p. 1196.

(4) *Comptes rendus*, t. LXXII, p. 132.

agriculteurs, le *guano*, où je l'ai trouvé associé au carbonate d'ammoniaque.

» Comment se fait-il que, depuis qu'on recherche ce précieux engrais, qu'on l'analyse pour en connaître la valeur vénale, qu'on sait qu'il est le produit excrémentitiel des oiseaux, on n'y ait pas reconnu plus tôt l'*acide avique* comme un de ses principes immédiats? Comment se fait-il qu'en l'étudiant on n'ait pas eu la pensée d'y rechercher quelque propriété facile à constater pour le distinguer d'autres engrais qui ne la posséderaient pas? Cette question est résolue depuis longtemps pour ceux qui n'ignorent pas le délaissement de l'analyse immédiate organique en France, l'indifférence si ordinaire des travaux de cet ordre et l'oubli où elle est tombée dans l'enseignement agricole; il est entendu que je ne parle que de l'enseignement du ressort des sciences physico-chimiques, et non de l'enseignement dont les principes appartiennent aux mathématiques; et cependant l'agriculture ne pourra avoir le caractère scientifique qu'à l'époque où elle connaîtra d'une manière précise la composition immédiate des engrais et des produits organiques, ou, en d'autres termes, les *espèces chimiques* appelées *principes immédiats*, parties essentielles des engrais et des êtres vivants; or cette connaissance est l'objet de l'*analyse organique immédiate*.

» Effectivement, tant qu'on ignorera les espèces de principes immédiats constituant les engrais, il sera impossible de se rendre compte des effets spéciaux de chacun d'eux sur les différents sols arables auxquels on les ajoute avec l'intention de produire un effet déterminé sur des plantes qu'on y cultive spécialement. Or ce qu'on appelle la *teneur* en *azote* et *acide phosphorique*, etc., ne peut avoir une valeur réelle pour le cultivateur qu'avec la certitude que ce qu'il paye *au poids* agira d'une manière constante dans l'emploi qu'il en fera, ou en d'autres termes que, dans le sol auquel il l'ajoutera, il s'assimilera aux plantes d'une manière constante, eu égard au temps et au besoin de la végétation. Or voilà la certitude que l'*analyse élémentaire* ne donne pas, toutes les fois que les engrais comparés ne sont pas égaux en disposition à céder à la plante ce qu'il faut pour la nourrir. Or cette certitude ne peut être acquise qu'à la suite de recherches comparatives faites avec les principes immédiats des engrais, essayés chacun isolément sur des sols arables parfaitement distincts dont on connaît les propriétés physiques, les propriétés chimiques et tout ce qu'une pratique agricole peut avoir appris de la manière dont chacun d'eux se comporte avec les cultures spéciales qu'on y a pratiquées et qu'on y pratique.

» La détermination de l'*équivalence* de ce qu'on appelle assez générale-

ment des *rations alimentaires*, destinées aux animaux, n'est scientifique qu'à la condition d'avoir été précédée d'*analyses immédiates* propres à faire connaître les espèces de principes immédiats qui constituent chaque sorte d'aliments, afin d'assigner rigoureusement à chaque espèce de ces principes la part qu'elle prend à la nutrition de l'animal auquel on la donne. Il est évident que cette connaissance seule prononce sur l'*équivalence* des rations.

» D'où la conséquence : l'*analyse élémentaire des rations* ne sera satisfaisante qu'à la condition d'avoir la certitude que les éléments déterminés se rapporteront à des espèces de principes immédiats dont l'action, comme *aliment*, est identique ou très-rapprochée, connaissance chimique que donne seule l'*analyse organique immédiate*.

L'étude qu'il importe le plus de faire pour le progrès des sciences agricoles est donc la *détermination des principes immédiats des engrais et des aliments*, et *celles de leurs propriétés organoleptiques*.

» Et après la première détermination, en ce qui concerne les engrais, c'est l'étude de leurs principes immédiats, envisagée relativement aux principes immédiats des principaux sols arables. J'ai montré, par exemple, combien les sols de diverses natures agissent différemment relativement au *principe huileux*, qui est un des ingrédients des tourteaux de colza.

» La détermination de l'*équivalence* des aliments animaux exige encore bien plus impérieusement l'étude dont nous parlons que l'étude des engrais.

» Enfin, pour dire mon opinion tout entière, j'ajouterai que les recherches du ressort de la Chimie, éclairée des lumières répandues par la Physique sur les propriétés de son ressort, concernant les terrains et l'influence qu'ils reçoivent du climat, pour être complétement satisfaisantes, doivent avoir la sanction de l'expérience d'un cultivateur auquel la qualification d'*agronome* est justement acquise.

» Ces considérations sont une suite de quelques *réflexions sur les engrais et les aliments considérés au point de vue de leur composition immédiate* (1) et auxquelles je renvoie pour montrer l'intime liaison de mes idées actuelles avec celles que j'ai publiées il y a longtemps.

» En définitive, c'est donc parce que la *composition immédiate des engrais* n'est point considérée généralement comme indispensable à leur emploi

---

(1) Voir le *Bulletin des séances de la Société centrale d'Agriculture de France*, 2[e] série, t. X, 1855.

que l'*acide avique* n'a été mentionné dans le guano du Pérou que le 21 de mai de cette année à la Société d'Agriculture, MM. Becquerel, Boussingault et Peligot présents; et voici à quelle occasion : M. Dreyfus, concessionnaire actuel de l'exploitation du guano au Pérou, écrivait à la Société qu'il est faux, comme on l'affirme depuis trois ans, que les gisements du guano y soient épuisés, et il ajoutait d'ailleurs que de nouveaux gisements avaient été découverts; deux échantillons déposés sur le bureau en étaient la preuve : l'un, sous la forme cohérente, renfermé dans une boîte de fer-blanc, l'autre, à l'état de particules faiblement agrégées, était contenu dans un bocal de verre. Ayant retiré de la boîte de fer-blanc un morceau solide et d'aspect cristallin de 2 à 5 centimètres d'épaisseur, je fus frappé d'abord d'une forte effluve ammoniacale et quelques minutes après de l'*odeur avique;* craignant une erreur, j'écrasai entre mes doigts quelques centigrammes de la matière solide, et aussitôt la certitude me fut acquise de la présence de l'*acide avique*. Voilà le point de départ de quelques expériences auxquelles l'échantillon de guano dont je parle a donné lieu.

» Lorsqu'on tient plongé dans un verre à pied un fragment de guano solide d'aspect cristallin avec un volume d'eau dont le niveau le dépasse de deux à trois centimètres, une effervescence écumeuse, produite par de très-fines bulles de gaz, se manifeste et se prolonge de manière à ne pas permettre de croire qu'un dégagement d'air interposé la produit entièrement. L'eau se colore légèrement, et des flocons semblables à du sesquioxyde de fer hydraté se détachent de la matière du guano. En continuant les lavages, on observe que les premiers sont peu colorés relativement aux suivants. Si l'on jette sur le filtre toute la matière rougeâtre en suspension, on recueille une matière semblable au sesquioxyde de fer hydraté.

» Comme essai, je vais examiner successivement :

» § I. Les premiers lavages peu colorés ;

» § II. Les suivants, qui le sont davantage ;

» § III. Enfin la matière floconneuse, fortement colorée, recueillie sur le filtre.

» Les cristaux obtenus de l'évaporation des lavages aqueux du guano seront l'objet d'une deuxième Note.

§ I.

» *Premiers lavages.* — Légèrement colorés, ils sont très-alcalins au papier rouge de tournesol ; ils exhalent l'odeur de l'ammoniaque et font une vive effervescence avec l'acide azotique sans se troubler.

» La solution sursaturée d'acide azotique trouble à peine le chlorure de barium et très-peu l'azotate d'argent, sans le précipiter. La solution exhale l'odeur *avique* très-sensiblement, surtout quand on y ajoute un acide.

» Cette odeur se manifeste lors même que toute l'eau de solution a été évaporée spontanément et qu'elle a donné des cristaux en longues et fines aiguilles et en dendrites, avec des amas sphéroïdaux ou allongés, formés de lamelles brillantes, légèrement colorées en orange-jaune *rabattu*.

» Je dépose sur le bureau le résidu d'une évaporation spontanée : l'odeur avique est des plus fortes, comme on peut s'en assurer.

§ II.

» *Lavages colorés*. — Si l'on n'a pas séparé les premiers lavages des suivants, on observe que les lavages colorés produisent un léger trouble en se mêlant aux premiers, mais ce trouble ne va pas jusqu'à produire un précipité, du moins immédiatement.

» Les morceaux de guano soumis à mes essais ont été dissous, sauf la matière colorée floconneuse qui a été recueillie sur le filtre. Il n'est pas resté de matière sableuse dans le verre où j'ai opéré le traitement, parce que j'avais pris la partie la plus homogène de l'échantillon.

» Les lavages colorés, soumis à l'évaporation spontanée, laissent des cristaux semblables à ceux des premiers lavages, sauf une couleur plus forte et qu'à la fin de la concentration des flocons colorés se produisent.

» Pendant l'évaporation, l'odeur avique se manifeste, et les cristaux du résidu ont l'odeur avique du premier lavage et à un degré plus prononcé encore.

§ III.

» *Flocons rappelant la couleur du sesquioxyde de fer hydraté*. — 0^{gr},500 de cette matière séchée à 100 degrés, distillés au point de ramollir le verre de la cornue, ont laissé 0^{gr},345 d'un charbon noir conservant la forme de la matière soumise à la distillation.

» Le produit volatil était très-alcalin au papier rouge ; une partie se condensa en quelques gouttelettes, une autre en cristaux blancs ; il ne se dégagea que très-peu de gaz ; le produit gazeux colorait le papier de plomb, et avait une légère odeur prussique.

» Les 0^{gr},345 de charbon ont donné

Carbone	0,040
Partie soluble dans l'eau	0,004
Résidu insoluble d'un gris normal	0,301
	0,345

» La partie soluble dans l'eau était alcaline, et renfermait un sel de potasse précipitant le chlorure de platine, tenant une trace de chlorure et très-probablement du phosphate de soude ou de potasse.

» La cendre lavée fit une légère effervescence avec l'acide azotique; elle devait sa couleur grise à une trace de charbon; on fit évaporer à sec pour brûler ce charbon, puis on reprit par l'eau aiguisée d'acide, on versa sur un filtre le liquide pour recueillir des flocons gélatineux qui étaient de la silice. Voici les expériences auxquelles elle fut soumise :

» Traitée par une solution concentrée de potasse, elle fut dissoute, sauf une trace de matière noirâtre.

» La solution alcaline étendue d'eau et sursaturée d'acide chlorhydrique concentré doucement se prit en gelée. La matière sèche reprise par l'eau acidulée laissa de la silice pesant $0^{gr},032$; elle était légèrement grise; par la calcination elle devint blanche : il semblerait donc qu'elle retenait du charbon malgré sa solution dans la potasse. La liqueur fut précipitée par l'ammoniaque, et le précipité gélatineux, recueilli sur un filtre, pesa, après avoir été calciné, $0^{gr},176$. Ce phosphate noircit par du charbon, mais devint parfaitement blanc par la calcination.

» Traité par l'acide sulfurique d'abord, puis de l'alcool ayant été ajouté à la liqueur concentrée, on sépara du sulfate de chaux d'un liquide tenant une quantité notable d'acide phosphorique.

» La liqueur séparée par la filtration du phosphate de chaux fut additionnée d'acide oxalique en léger excès. On obtint de l'oxalate de chaux cristallin, représentant 0,014 de sous-carbonate de chaux.

» La liqueur séparée de l'oxalate de chaux fut évaporée à sec; le résidu blanc, traité par l'acide sulfurique, donna du sulfate de magnésie cristallisé en aiguilles prismatiques représentant : magnésie, $0^{gr},026$.

» *Flocons rappelant la couleur du sesquioxyde de fer.* — Les flocons d'un rouge orangé brun uni avec l'eau d'acide azotique font une légère effervescence; des flocons colorés se séparent, la liqueur est elle-même colorée. Il se développe une odeur avique.

» La matière restée sur le filtre, bien lavée, avait certainement l'odeur avique. Après avoir été séchée, elle fut chauffée dans un petit tube fermé à un bout et donna un produit très-ammoniacal.

» La solution azotique donna par l'ammoniaque un précipité gélatineux de phosphate de chaux, qui fut lavé, puis traité par l'acide sulfurique pour y constater la présence de l'acide phosphorique.

» Ce phosphate de chaux s'était précipité avec de la matière *colorante organique*, qui en faisait une sorte de *laque orangée*, car celle-ci noircit par la chaleur et se décolore par la calcination.

» La liqueur précipitée par l'ammoniaque retenait une trace de chaux et probablement de magnésie; mais le sous-carbonate d'ammoniaque ne troublait pas pour ainsi dire la liqueur dont le phosphate de chaux avait été séparé. Peut-être le phosphate de chaux était-il accompagné de très-petites quantités de carbonate de chaux, et de magnésie à l'état de phosphate ou de phosphate ammoniacal.

» La couleur orangée brune des flocons de phosphate de chaux était organique; elle disparut par la calcination des flocons, et je ne me trompe pas en comparant ces flocons à la *laque* d'alumine, que je trouvai en 1824 dans le sol de la caverne de *Kuiloeh*, dont les débris fossiles fixèrent l'attention de M. Buckland.

» Les conclusions des essais auxquels a été soumis l'échantillon de guano que j'ai examiné sont :

» 1° Il contient du carbonate d'ammoniaque et de l'acide avique. L'odeur de l'acide ne devient sensible qu'après la volatilisation complète du sel ammoniacal;

» 2° Le carbonate d'ammoniaque peut être séparé du guano par une température de 90 degrés;

» 3° Le carbonate d'ammoniaque est séparé du lavage du guano par l'évaporation spontanée de la solution. Restent les cristaux, dont l'examen sera l'objet d'une Note spéciale;

» 4° Les cristaux obtenus après l'évaporation de l'eau et du carbonate d'ammoniaque sont plutôt très-légèrement acides au papier de tournesol et à l'hématine qu'alcalins;

» 5° L'échantillon du guano examiné a laissé un résidu que l'eau n'a pas dissous, de la couleur du sesquioxyde de fer hydraté. Ce résidu est formé en grande partie de phosphate de chaux et probablement de phosphate ammoniaco-magnésien unis à une matière organique azotée complexe;

» 6° Cette matière colorée m'a rappelé une laque de couleur analogue, d'origine organique, mais qui avait pour principe immédiat inorganique l'alumine;

» 7° Un échantillon de guano du Pérou, que M. Decaux conserve depuis quatre ans, renferme de l'acide avique.

» Une Note spéciale aura pour objet : 1° l'examen des cristaux restant après l'évaporation spontanée de la partie soluble du guano; 2° les recherches relatives à la structure organique de quelques parties du guano. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Recherches sur de nouveaux dérivés du propyle* (suite); *par* M. **Aug. Cahours.**

« J'ai l'honneur de communiquer à l'Académie la suite de mes recherches sur les dérivés de la série propylique, me proposant, par cette étude poursuivie d'une manière continue, de combler, autant qu'il me sera possible, une des lacunes qui existent entre la série de l'éthyle et celle de l'amyle.

» *Glucinium propyle.* — Ayant pu me procurer quelques grammes de glucinium parfaitement pur, grâce à la libéralité de M. Dorvault, je me suis proposé de préparer le glucinium propyle. Dans ce but, j'ai fait agir un léger excès de ce métal, amené à l'état de lames minces, découpées en lanières, sur le mercure propyle, dans des tubes scellés à la lampe et maintenus à la température de 130 à 135 degrés. Ce métal a disparu promptement, et du mercure métallique s'est rassemblé à la partie inférieure du tube. Une nouvelle quantité de glucinium ajoutée ne fut dissoute que partiellement. L'excès de ce dernier demeurant intact, après une chauffe continuée pendant plusieurs heures, j'ai mis fin à l'expérience.

» Le produit extrait des tubes et distillé dans une atmosphère d'acide carbonique a passé pour la plus grande partie entre 240 et 260 degrés. Celui-ci, ayant été soumis à une nouvelle rectification, a fourni un liquide incolore bouillant entre 244 et 246 degrés, répandant à l'air des fumées épaisses, sans s'enflammer toutefois.

» Refroidi à — 17 degrés, il prend l'aspect d'une huile grasse un peu épaisse, mais ne se solidifie pas. L'eau le décompose avec violence en produisant un grand dégagement de gaz; il se forme en même temps, contre les parois du vase, un dépôt abondant de glucine hydratée.

» *Glucinium éthyle.* — J'avais, il y a treize ans, dans un travail d'ensemble sur les radicaux organo-métalliques, annoncé la formation d'un produit que j'étais en droit de considérer comme le *glucinium éthyle*, mais qu'il me fut impossible d'étudier, n'ayant eu en ma possession qu'une petite lame de ce métal, du poids d'environ 2 à 3 décigrammes, que je dus à l'obligeance de M. Debray. J'ai mis à profit le reste du glucinium que j'avais

à ma disposition et dont le poids s'élevait à $1^{gr},3$ pour préparer une certaine quantité de ce produit et en fixer la véritable nature.

» L'opération ayant été conduite de la même manière que pour le glucinium propyle, j'ai recueilli un produit distillant entre 180 et 195 degrés, qui, par une nouvelle rectification, a donné un liquide incolore et limpide, qui bout régulièrement entre 185 et 188 degrés.

» Ce liquide, qui répand à l'air d'épaisses fumées, s'enflamme lorsqu'on élève un peu sa température.

» L'iode paraît exercer sur ce produit une action analogue à celle que j'ai signalée relativement à l'aluminium éthyle.

» L'eau le décompose énergiquement même à la température de zéro. Un gaz inflammable se dégage en abondance, tandis que les parois se recouvrent d'un dépôt épais de glucine hydratée.

» L'alcool absolu l'attaque également avec vivacité; les parois du tube se recouvrent alors d'une substance transparente d'apparence cristalline.

» *Éther silicopropionique.* — En faisant réagir le chlorure de silicium sur l'alcool anhydre, M. Ebelmen s'est procuré diverses combinaisons éthérées dont la plus intéressante, l'éther orthosilicique, a été étudiée postérieurement avec beaucoup de soin par MM. Friedel et Crafts, qui ont fixé le véritable équivalent de ce produit, dont la composition, exprimée par la formule

$$Si(C^4H^5O^2)^4,$$

correspond à l'hydrate silicique

$$Si(HO^2)^4.$$

» Ils ont fait connaître en outre une série de produits intermédiaires entre le chlorure de silicium et l'éther silicique, représentés par les formules

$$Si(C^4H^5O^2)^3Cl,$$
$$Si(C^4H^5O^2)^2Cl^2,$$
$$Si(C^4H^5O^2)^3Cl^3,$$

composés qu'ils ont désignés sous les noms de *mono, di* et *trichlorhydrines siliciques*.

» En faisant agir le chlorure de silicium sur l'alcool propylique anhydre, j'ai vu se reproduire les phénomènes si bien décrits par Ebelmen. Le chlorure et l'alcool ayant été employés dans les rapports de 17 du premier pour

24 du second, et l'alcool étant versé dans le chlorure par petites portions à la fois, on observe, après chaque addition, un dégagement considérable d'acide chlorhydrique accompagné d'un abaissement très-marqué de température. Ayant soumis le mélange à la distillation, j'ai obtenu un produit bouillant entre 215 et 230 degrés, qui, après une nouvelle rectification, m'a fourni un liquide incolore et très-limpide, bouillant d'une manière fixe entre 225 et 227 degrés. Sa densité est de 0,915 à la température de 18 degrés.

» Agité dans un tube avec de l'eau distillée, il s'en sépare par le repos sous la forme d'une huile limpide nageant à la surface; par un contact de plusieurs heures avec ce liquide, l'éther silicopropionique s'altère et laisse déposer de la silice gélatineuse. L'altération est plus rapide si l'on porte à l'ébullition le mélange d'éther silicopropionique et d'eau.

» Abandonné sous une cloche à côté d'un vase renfermant de l'eau, cet éther se saponifie très-lentement au contact de la vapeur aqueuse et donne, au bout de quelques jours, un dépôt de silice qui se contracte et durcit graduellement, phénomène semblable à celui qu'Ebelmen a signalé lorsqu'on abandonne l'éther silicique au contact de l'air humide.

» L'alcool propylique renfermant un peu d'eau, distillé avec l'éther silicopropionique, donne naissance à des produits à point d'ébullition très-élevé, qui renferment très-probablement du disilicate hexapropylique.

» *Monochlorhydrine silicopropionique.* — Lorsqu'on chauffe en vases clos, à 160 degrés, pendant trois à quatre heures, un mélange de chlorure de silicium et d'éther silicopropionique dans le rapport de 1 du premier pour 4,5 du second, on détermine une réaction semblable à celle qu'ont signalée MM. Friedel et Crafts.

» Le produit formé dans ces circonstances, qui, après purification, bout entièrement entre 208 et 210 degrés, et dont la densité est de 0,980, n'est autre que la monochlorhydrine silicopropionique. Sa formation s'explique au moyen de l'équation

$$\mathrm{Si\,Cl^4} + 3\,[\mathrm{Si\,(Cl^6\,H^7\,O^2)^4}] = 4\,[\mathrm{Si\,(C^6\,H^7\,O^2)^3\,Cl}.$$

» *Dichlorhydrine silicopropionique.* — Fait-on agir, comme précédemment, le chlorure de silicium en vases clos à la température de 160 à 165 degrés sur la monochlorhydrine silicopropionique, dans les rapports de 1 du premier pour 2,8 du second, ou soumet-on pareillement à la température de 170 degrés, dans les mêmes conditions, un mélange de chlorure de silicium et d'éther silicopropionique normal, dans les proportions de

1 à 1,52, ces produits, par leur réaction mutuelle, engendrent la dichlorhydrine silicopropionique, ainsi que l'expriment les deux équations suivantes :

$$SiCl^4 + 2[Si(C^6H^7O^2)^3] = 3[Si(C^6H^7O^2)^2Cl^2],$$
$$SiCl^4 + Si(C^6H^7O^2)^4 = 2[Si(C^5H^7O^2)^2Cl^2].$$

» La dichlorhydrine silicopropionique est un liquide incolore, très-limpide, dont l'odeur éthérée est légèrement piquante.

» Elle bout entre 185 et 188 degrés. Sa densité est de 1,028.

» Traitée par le chlorure de silicium en vases clos, comme dans les expériences précédentes, elle donne un liquide dont le point d'ébullition est beaucoup plus bas et qui très-probablement est la trichlorhydrine silicopropionique.

» *Éther boropropylique.* — Lorsqu'on fait passer un courant très-lent de chlorure de bore parfaitement pur dans de l'alcool propylique anhydre disposé dans une cornue qu'on maintient à une température voisine de zéro, le gaz est absorbé très-promptement, et bientôt il se scinde en deux couches.

» La supérieure, additionnée d'une petite quantité d'alcool propylique anhydre, est-elle soumise à la distillation, le thermomètre monte rapidement à 165 degrés et le liquide distille presque en entier entre cette température et 180 degrés. Ce produit étant soumis à de nouvelles rectifications fournit un liquide bouillant entre 172 et 175 degrés : *c'est le borate tripropylique.*

» Ce composé se présente sous la forme d'un liquide incolore, très-mobile, doué d'une odeur éthérée faible. Sa saveur est brûlante, avec un arrière-goût légèrement amer. L'alcool et l'éther le dissolvent facilement. Sa densité est de 0,867, à la température de 16 degrés.

» L'eau le dissout immédiatement et le décompose progressivement. Si la quantité d'eau ajoutée est faible, on obtient au bout de peu de temps un dépôt abondant d'acide borique. Il est inflammable et brûle avec une flamme bordée de vert, en répandant d'épaisses fumées d'acide borique.

» Sa composition est représentée par la formule

$$Bo(C^6H^7O^2)^3.$$

» *Allophanate de propyle et propyluréthane.* — On sait qu'en faisant agir les vapeurs d'acide cyanique sur l'alcool absolu MM. Liebig et Wöhler ont signalé la formation d'un produit cristallisé qu'ils ont désigné sous le nom d'*éther allophanique*. Ce composé peut également s'obtenir, ainsi qu'il résulte de recherches récentes de M. Hofmann, en faisant agir l'alcool sur l'urée

dans un appareil à reflux. Dans ce cas, la formation de l'éther allophanique est constamment accompagnée de celle de l'uréthane ou éther carbamique.

» L'urée prédomine-t-elle dans le mélange, la proportion de l'éther allophanique l'emporte sur celle de l'uréthane; le contraire s'observe lorsqu'on fait intervenir l'alcool en excès.

» En remplaçant, dans l'expérience précédente, l'alcool vinique par l'alcool propylique, j'ai pu me procurer l'allophanate propylique sous la forme de lames nacrées, très-peu solubles dans l'eau froide, se dissolvant très-bien, au contraire, dans l'eau bouillante et surtout dans l'alcool, et fondant entre 150 et 160 degrés. Ce produit présentant, ainsi qu'on devait s'y attendre, les propriétés des éthers *allophanoéthylique et amylique,* il serait superflu d'y insister.

» Sa composition est représentée par la formule

$$C^{10}H^{10}Az^{2}O^{6}.$$

» Fait-on agir un excès d'alcool propylique sur l'urée, soit dans un appareil à reflux, soit dans des tubes scellés à la lampe, dont on a soin de briser la pointe de temps en temps, pour permettre à l'ammoniaque formée de se dégager, on obtient une grande quantité de propyluréthane, qu'on sépare de l'excès d'urée en reprenant le résidu par l'éther et évaporant à une douce chaleur pour chasser ce liquide, ainsi que l'excès d'alcool propylique employé. Le résidu, étant repris par une petite quantité d'eau, laisse de côté l'allophanate propylique, tandis que la propyluréthane se dissout en entier. L'évaporation de la liqueur filtrée fournit cette matière parfaitement pure.

» La propyluréthane se présente sous la forme de longs prismes limpides et très-éclatants. L'eau, l'alcool et l'éther la dissolvent facilement. Elle fond entre 51 et 53 degrés et bout entre 194 et 196 degrés.

» De même que son homologue l'uréthane éthylique, cette substance présente une très-grande tendance à la cristallisation. Lorsqu'elle est humide, elle se décompose par l'action de la chaleur et laisse dégager de grandes quantités d'ammoniaque.

» Sa composition est représentée par la formule

$$C^{8}H^{9}AzO^{4}.$$

» Sa formation, au moyen de l'action réciproque de l'alcool propylique et de l'urée, s'explique au moyen de l'équation

$$\underbrace{C^{2}H^{4}Az^{2}O^{2}}_{\text{Urée.}} + \underbrace{C^{6}H^{8}O^{2}}_{\text{Alcool propylique.}} = AzH^{3} + \underbrace{C^{8}H^{9}AzO^{4}}_{\text{Propyluréthane.}}. \text{ »}$$

PHYSIOLOGIE PATHOLOGIQUE. — *Sur une question relative à la parole, à l'état normal et anormal.* Note de M. **Bouillaud**.

« La parole, ou le langage articulé, en tant que faculté intellectuelle spéciale, est une de celles qui n'appartiennent qu'à l'homme, et qui constituent par conséquent ses attributs *caractéristiques*. Il est néanmoins un certain nombre d'hommes qui naissent privés pour toujours de cet admirable mode de langage ou d'expression. Je veux signaler ici les sourds-muets de naissance, lesquels ne peuvent parler, par cela même que, étant sourds, ils n'entendent nullement les paroles prononcées devant eux. On sait qu'ils n'en possèdent pas moins toutes les autres facultés spéciales de l'intelligence, et quelques-uns d'entre eux, à un degré supérieur.

» Eh bien, il est des maladies du cerveau qui, chez les hommes naturellement doués du libre exercice de la parole, portent exclusivement leur atteinte sur cette faculté, et les dérangent plus ou moins profondément. Lorsqu'elles en déterminent la perte complète (*aphasie*), elles métamorphosent pour ainsi dire les malades en une espèce nouvelle de muets (*muta*). Je dis en une espèce nouvelle, car ceux-là ne sont pas, comme les précédents, privés de la parole, parce qu'ils n'entendent pas, ni parce que la voix leur manque. Ils ont, en effet, conservé la voix et l'ouïe.

» Quelle est donc, me demandera-t-on, la cause essentielle, la raison réelle de cette nouvelle et curieuse espèce de lésion de la parole? Tel est précisément le problème que je me propose d'examiner dans l'une des prochaines séances de l'Académie, à laquelle il n'a pas, que je sache, encore été soumis.

» Si j'ai cru devoir demander aujourd'hui la parole sur ce grave sujet, c'est qu'il existe en ce moment, dans mon Service clinique de l'Hôpital de la Charité, un cas des plus remarquables de l'espèce de lésion du langage articulé, sur laquelle l'Académie voudra bien me permettre d'appeler sa plus sérieuse attention. Je me bornerai, quant à présent, au récit succinct du cas dont il s'agit.

» Le nommé Picarda (Jean), âgé de cinquante-sept ans, marié, charretier, demeurant à Maisons-Alfort (16, rue des Bretons), fut apporté, le 12 novembre 1872, salle Saint-Jean-de-Dieu, n° 19. Il venait de tomber tout à coup dans la rue, frappé d'une hémiplégie de tout le côté droit, et d'une telle perte de la parole qu'il ne put prononcer aucun mot, pas même son nom, ni dire son âge, sa demeure, son état civil. Quand je le vis le lendemain, il n'avait point repris l'usage de la parole, et ne répondait à au-

cune des questions que je lui adressais, bien qu'il les comprît (lui ayant dit qu'il ne pouvait, sans doute, répondre à ce que je lui demandais, il me fit de la tête un geste d'acquiescement). Il conservait les mouvements de la langue, de la lèvre et de la joue gauches, des yeux, avait conservé la voix et buvait facilement.

» Le 20 novembre, la perte de la parole persistait. Le malade comprenait à merveille, avait recouvré pleinement sa mémoire des mots, des choses et des personnes. Il se dépite de ne pouvoir répondre à mes questions autrement que par des gestes, des sons inarticulés, à part le mot *oui*, qu'il prononce parfois, mais très-imparfaitement.

» 9, 16, 20 décembre. — Le malade est parvenu à prononcer, non sans bredouiller, les mots *oui*, *non*, et, au dire de l'infirmier, quelques jurons ; il a le visage éveillé et fort intelligent ; il s'impatiente toujours de ne pouvoir répondre à ce qu'on lui demande et qu'il comprend très-bien.

» 15 janvier, 19, 21 et 28 février 1873. — Le côté droit de la face a repris graduellement la liberté de ses mouvements, comme on le reconnaît surtout quand le malade s'anime et rit ; le membre inférieur droit peut exécuter laborieusement quelques faibles mouvements. Le malade prononce, toujours très-difficilement, un plus grand nombre de mots simples, mais sans pouvoir les assembler en phrases, malgré tous les efforts qu'il fait, surtout quand je vais le voir, ce qui lui cause une satisfaction qu'il me témoigne par des gestes très-vifs. Il continue à donner les preuves les plus manifestes de l'intégrité de son intelligence (de la faculté de compter en particulier). Un jour, je lui présente sa pancarte et le prie de m'en lire quelques mots. Il parvient avec effort, en s'y prenant à plusieurs fois et en épelant, à prononcer son nom : *Pi-car-da*, puis *Picarda*. Il n'a pu prononcer celui de *charretier* (sa profession), mais, au milieu de ses gestes et de ses cris d'impatience, il a proféré d'une manière distincte et sans s'arrêter ce juron : *nom de D...!*

» Comme il sait écrire, j'aurais bien voulu qu'il essayât *d'écrire* quelques mots, mais la paralysie de sa main droite ne le lui permettait pas (j'ai vu des personnes privées de la parole, sans nulle paralysie du membre supérieur droit, écrire avec plus ou moins de facilité). Le 28 février, Picarda prononce assez librement les chiffres : 1, 2, 3, 4, 5, etc., ainsi que les lettres de l'alphabet, épèle (toutefois certaines lettres, l'*r* en particulier et quelques syllabes, sont pour lui très-difficiles ou même impossibles à articuler).

» Tel est encore aujourd'hui (9 juin) l'état de notre malade, sous le

point de vue de la parole ou du langage articulé. Il ne peut prononcer que des mots isolés, quelques bouts de phrases, et est absolument incapable de tout discours suivi.

A part la lésion dont il s'agit et qui paraît frapper principalement, peut-être même exclusivement, le pouvoir nerveux central nécessaire à l'exécution des mouvements si compliqués et *coordonnés* de la parole, notre malade, je ne saurais trop le répéter, possède dans toute leur plénitude les facultés intellectuelles affectives et morales dont il jouissait avant l'affection cérébrale dont il a été frappé.

» Dans une des prochaines séances de l'Académie, je m'efforcerai de démontrer que cette affection, dans les cas de ce genre, a constamment son siége dans cette partie du cerveau qu'on appelle les *lobes antérieurs.* »

NOMINATIONS.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à la nomination d'une Commission qui sera chargée de juger le Concours pour le grand prix des Sciences Mathématiques à décerner en 1873 (discuter les anciennes observations d'éclipses transmises par l'histoire, en vue d'en déduire l'accélération séculaire du moyen mouvement de la Lune).

MM. Le Verrier, Puiseux, Serret, Lœwy, Faye réunissent la majorité des suffrages. Les Membres qui, après eux, ont obtenu le plus de voix sont MM. Villarceau, Liouville, Bertrand.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à la nomination d'une Commission qui sera chargée de juger le Concours pour le prix extraordinaire relatif à l'application de la vapeur à la Marine militaire.

MM. Pâris, Dupuy de Lôme, Jurien de la Gravière, Morin, Tresca réunissent la majorité des suffrages. Les Membres qui, après eux, ont obtenu le plus de voix sont MM. Rolland, Phillips.

MÉMOIRES LUS.

CHIMIE AGRICOLE. — *Sur l'intervention de l'azote atmosphérique dans la végétation*. Note de M. **P.-P. Dehérain**.

« Dans un Mémoire que j'ai eu l'honneur de lire devant l'Académie, le 11 décembre 1871 (*Comptes rendus*, t. LXXIII, p. 1352), j'ai annoncé

que j'avais réussi à fixer l'azote atmosphérique sur les matières noires qui se forment pendant la décomposition des hydrates de carbone.

» Les expériences que j'ai exécutées depuis cette époque m'ont permis de démontrer, plus complétement que je ne l'avais fait lors de mes premières recherches, que cette fixation a lieu, en effet; qu'elle se produit à la température ordinaire; enfin qu'elle est due à la formation de l'ammoniaque.

» Dans une petite ampoule en verre mince, facile à briser par le choc, j'introduis la matière que je veux faire agir sur l'azote atmosphérique; je glisse cette ampoule fermée dans un tube à analyse, bouché à une de ses extrémités; je l'étrangle ensuite à la lampe, je le laisse revenir à la température ordinaire, puis je soude rapidement le verre à lui-même, de façon à obtenir une fermeture hermétique. Par un mouvement brusque, je casse l'ampoule, je chauffe au bain-marie, puis après refroidissement je recueille les gaz, je les analyse et je compare le volume de l'azote restant à celui qui était primitivement contenu dans l'air du tube, le volume de ce gaz primitif étant égal à la capacité intérieure du grand tube, diminuée du volume extérieur de l'ampoule.

» En opérant par cette méthode j'ai obtenu, au mois de juillet dernier, les résultats suivants :

» *Expérience* n° 1. — Matière absorbante : glucose et ammoniaque. Azote primitif, 38 centimètres cubes ; azote final, 21 centimètres cubes ; azote disparu, 17 centimètres cubes ou 44,7 pour 100 de l'azote primitif.

» *Expérience* n° 2. — Même matière absorbante. Azote primitif, $33^{cc},6$; azote final, 20 centimètres cubes; azote disparu, $13^{cc},6$ ou 40,4 pour 100 de l'azote contenu dans le tube au commencement de l'expérience. Il ne restait dans les tubes que de l'azote, tout l'oxygène avait disparu.

» Ces résultats démontrent l'exactitude du fait que j'avais annoncé; ils font voir, en outre, que, contrairement à ce que j'avais pensé d'abord, ce n'est pas de l'acide azotique qui prend naissance dans ces expériences; 2 volumes d'azote s'unissent à 5 volumes d'oxygène pour former l'acide azotique; or, il y avait dans l'air des tubes, au commencement de l'expérience, $9^{cc},5$ et $8^{cc},4$, et il en aurait fallu, pour former de l'acide azotique avec l'azote disparu, $42^{cc},5$ dans le premier cas et 34 dans le second.

» Comme dans aucune de ces expériences on ne peut reconnaître la présence des cyanures, j'arrivai à conclure qu'il se formait de l'ammoniaque, par suite de l'union de l'hydrogène provenant de la décomposition de la matière organique avec l'azote atmosphérique; la synthèse de l'ammoniaque, au moyen de ses éléments, n'a été réalisée sur de notables quantités que dans ces derniers temps, par MM. Thenard; l'idée que ce gaz se forme directement dans le sol arable a déjà été émise, il y a une trentaine

d'années, par le chimiste hollandais, M. Mulder (1), mais elle n'a pas été admise, faute de preuves expérimentales suffisantes; et, en effet, M. Mulder paraît avoir ignoré la condition la plus favorable à la réalisation du phénomène, qui est l'absence d'oxygène.

» J'avais remarqué depuis longtemps que, dans mes expériences, il ne restait plus d'oxygène dans les tubes, et c'était là une condition avantageuse; car il est clair que, si la matière organique en se décomposant donne de l'hydrogène, il y aura d'autant plus de chances de voir apparaître l'ammoniaque que l'absence d'oxygène empêchera toute formation d'eau; l'importance de cette condition est, au reste, mise en évidence dans les expériences dont il me reste à rendre compte, et dans lesquelles j'emploie des méthodes différentes des précédentes.

» J'ai conclu à la fixation de l'azote atmosphérique sur les matières carbonées, en constatant la disparition d'une certaine quantité de l'azote primitivement contenu dans les tubes, mais c'est là un dosage par différence qu'il convient d'appuyer par un autre mode de recherches, dans lequel on dosera l'azote sortant de la combinaison organique où on l'aura fait pénétrer.

» On mélange dans un ballon 10 grammes de glucose, exempt d'azote, combiné à 40 grammes de soude caustique également exempte d'azote, et on fait passer dans le liquide, légèrement chauffé pour déterminer l'attaque, de l'air atmosphérique; on évapore le liquide à sec, on introduit la matière noire ainsi obtenue dans un tube avec la chaux sodée, et on dose l'azote par la méthode de M. Peligot; on a trouvé que les 10 grammes de glucose avaient fixé $0^{gr},015$ d'azote. Quand, au lieu d'air, on fait passer de l'azote pur, obtenu en dépouillant l'air d'oxygène au moyen du cuivre chauffé au rouge, on obtient des résultats beaucoup plus favorables. On a trouvé, dans trois expériences successives, que les 10 grammes de glucose ont fixé $0^{gr},069$, $0^{gr},065$, $0^{gr},072$ d'azote, c'est-à-dire environ cinq fois plus que lorsqu'on a fait passer de l'air atmosphérique dans le mélange alcalin.

» Il est remarquable, au reste, que la matière ainsi produite, et que M. Fremy a bien voulu examiner, ne dégage son azote à l'état d'ammoniaque que sous l'influence des alcalis fixes, au rouge; c'est une véritable matière organique azotée, du même ordre que celles que M. Thenard a préparées depuis longtemps et qui sont remarquables par leur fixité; mais celle-ci a pris directement son azote dans l'atmosphère.

» On peut donc considérer comme un fait acquis que, à chaud, l'azote

---

(1) *The Chemistry of vegetable and animal Physiology*, traduction anglaise du Dr Tromberg. Londres et Édimbourg, 1849.

atmosphérique s'unit aux matières noires provenant de l'attaque des hydrates de carbone par les alcalis; mais il restait à démontrer que cette union a lieu à froid et qu'il est encore possible de la réaliser quand ces matières carbonées se décomposent spontanément; il était vraisemblable que, dans ces conditions, la fixation d'azote serait faible: il fallait donc exécuter les mesures de gaz avec beaucoup de précision.

» On mesura sur le mercure de l'air atmosphérique humide, on nota la pression, la température, puis on fit passer dans cet air les matières qu'on supposait pouvoir agir sur l'azote, c'est-à-dire non-seulement le glucose mêlé aux alcalis, mais encore de la sciure de bois humide, mêlée ou non à de la chaux, enfin de l'humus du vieux bois. Après huit ou quinze jours, on mettait fin à l'expérience, on mesurait le gaz de nouveau, on l'analysait, on ramenait l'azote primitif et l'azote final à zéro et à 760 millimètres, et l'on pouvait reconnaître s'il y avait eu absorption ou dégagement d'azote. Quand on opère avec des liquides, ce procédé est rigoureux; des expériences faites à blanc en introduisant de l'eau dans l'éprouvette ont permis, toutes corrections faites, de voir que l'azote final était égal à l'azote primitif; mais, quand on fait usage de matières pulvérulentes, il est rare, quand l'opération manque, qu'on ne trouve pas un léger excès d'azote, dû à l'air introduit en même temps que la matière pulvérulente; cette cause d'erreur n'est susceptible, au reste, que de masquer une absorption d'azote, elle ne saurait la faire apparaître quand elle n'existe pas.

» Au milieu d'un grand nombre d'expériences négatives, on réussit parfois à obtenir la fixation de l'azote dans les conditions précédentes, mais très-habituellement cette fixation n'a lieu que dans une atmosphère où tout l'oxygène a été métamorphosé en acide carbonique, de telle sorte qu'on fut encore conduit à opérer dans l'azote pur.

» L'azote était obtenu comme il a été dit plus haut; on ne le mesurait que vingt-quatre heures après sa préparation, pour être certain qu'il était à la température du laboratoire. Chaque échantillon de gaz était du reste essayé, afin de reconnaître s'il ne renfermait pas quelques traces d'oxygène ou d'acide carbonique; 100 centimètres cubes d'azote étant mesurés sur le mercure, on introduisait la matière absorbante; on laissait le tout en contact pendant huit jours, puis on mesurait le gaz restant et on l'analysait; on déterminait ainsi l'azote final, qui était ramené par le calcul à zéro et à 760 millimètres.

» Sur vingt-deux expériences exécutées par cette méthode, on a observé deux fois un dégagement d'azote de $0^{cc},9$ et de $0^{cc},6$, trois fois des résultats nuls, et dix-sept fois une absorption d'azote, de 1, 2, 3 centimètres cubes; le mélange de glucose et de soude est le plus efficace, il a donné dans une expérience une absorption de $5^{cc},2$, et dans une autre de $5^{cc},9$; la sciure de bois humide ou mêlée de chaux éteinte a donné une absorption variant de 1 à 2 centimètres cubes.

» Il est donc établi, d'après ces expériences, que la fixation de l'azote par les matières carbonées, qui a lieu à 100 degrés, se produit également

à froid, mais, ainsi qu'il était facile de le prévoir, avec une moindre énergie, et que, de plus, une atmosphère appauvrie en oxygène est favorable à cette fixation. »

MÉMOIRES PRÉSENTÉS.

PHYSIQUE. — *Sur les causes multiples qui provoquent la chute de la foudre;* par M. **W. de Fonvielle.** (Extrait par l'auteur.)

(Renvoi à la Commission précédemment nommée.)

« Après avoir rapidement énuméré les causes tenant à la forme, à la nature, à la situation de l'objet fulguré, l'auteur cherche à montrer que deux objets conducteurs voisins réagissent forcément l'un sur l'autre, quand ils se trouvent placés sous l'influence d'un nuage orageux. Il cherche à établir que cette influence réciproque n'est point la même dans le cas où les deux objets conducteurs sont isolés, ou lorsqu'ils sont placés en communication avec le réservoir commun, soit l'un et l'autre, soit l'un ou l'autre seulement.

» Chacun sait qu'un nuage électrisé agit par influence sur tous les objets qu'il recouvre; mais, à ce que croit l'auteur, personne n'a encore remarqué que, par le fait de son mouvement, le nuage électrisé produit des réactions spéciales. D'après l'auteur, il se comporte comme le plateau tournant d'une machine de Holtz, qui, par son mouvement à distance d'un corps influencé, produit, comme on le sait, un énergique dégagement d'électricité.

» L'auteur cherche à tirer quelques conséquences pratiques de cette assimilation, qui lui paraît de nature à expliquer comment il se fait que les objets conducteurs isolés, placés au sud-ouest ou au nord-est de masses considérables en large communication avec le réservoir commun, soient exposés à être plus fréquemment fulgurés que si un périmètre voisin n'avait pas été protégé.

» Il espère arriver ultérieurement à fournir la preuve expérimentale de toutes ces déductions théoriques, à l'aide d'un enregistreur spécial pour les paratonnerres à condensateur, dont il a déjà eu l'honneur d'entretenir l'Académie au commencement du mois de janvier dernier.

» L'auteur énumère certains phénomènes tels que les ras de marée, qui semblent montrer que l'attraction des nuages est en effet assez puissante pour se faire sentir jusqu'à la surface de la Terre. Il lui paraît néces-

saire d'en conclure, par voie réciproque, que l'influence de la surface est parfois assez puissante pour modifier l'allure des nuées, pour leur imprimer dans certains cas une vitesse plus grande avant qu'elles ne parviennent au zénith de l'objet influencé. Changeant forcément de rôle, ces attractions peuvent, dans d'autres circonstances et notamment lorsqu'il n'y a point eu de décharge électrique, diminuer la vitesse des nuages, après qu'ils ont passé au zénith des objets électrisés.

» L'auteur rapproche ces actions mutuelles, que plusieurs physiciens ont signalées et que lui-même a souvent observées, des attractions et des répulsions que, suivant Hansteen, les astres doivent exercer les uns sur les autres, en vertu du pouvoir magnétique dont ils sont doués incontestablement. En effet, ces attractions et ces répulsions magnétiques, dont on a trop longtemps négligé de tenir compte, viennent se juxtaposer aux mouvements produits par l'attraction newtonienne et l'impulsion primitive, comme les déplacements des nuages se combinent avec l'action générale du vent.

» L'auteur termine son travail en faisant remarquer que les modifications constatées dans la valeur du magnétisme terrestre, par suite du mouvement des astres, sont analogues à celles que les nuages produisent sur l'électrisation des points de la surface terrestre. Dans tous les cas, qu'il s'agisse des astres ou des nuages, une partie quelconque des forces électriques développées doit provenir incontestablement de la transformation des efforts dynamiques exercés, que le moteur soit le vent, ou une cause quelconque connue ou inconnue de mouvement. »

M. D. Carrère adresse une Note relative à un procédé d'intégration des équations du mouvement elliptique d'une planète.

Cette Note sera soumise à l'examen de M. Serret.

M. Ch. Pigeon adresse une « Théorie du sommeil ».

Ce travail sera soumis à l'examen de M. Cl. Bernard.

M. A. Bouvier adresse un Mémoire sur la théorie du vol des oiseaux.

Ce Mémoire sera soumis à la Commission chargée de juger le Concours relatif à cette question.

M. J. Billet adresse une Note relative à un système d'ancres ramées pour la navigation aérienne.

(Renvoi à la Commission des aérostats.)

M. **J. Vinot** adresse une Note relative à la théorie des parallèles.

(Renvoi à la Commission nommée pour les questions relatives à cette théorie.)

CORRESPONDANCE.

ASTRONOMIE. — *Sur la théorie des taches et sur le noyau obscur du Soleil;* *par* M. **E. Vicaire.**

« En discutant la théorie des cyclones solaires, j'ai fait remarquer que les effets de dépression attribués par M. Faye à ces cyclones sont hors de proportion avec la grandeur de la cause. L'éminent astronome m'ayant répondu, en s'appuyant sur les observations de M. Respighi, qu'on voit l'engouffrement de la chromosphère se produire au-dessus de taches, j'ai répondu à mon tour : « Peut-être cet abaissement de la chromosphère, à » le supposer démontré, pourrait-il s'expliquer (et non s'appliquer, ainsi » que me le fait dire une faute d'impression) de bien des manières; mais » il est formellement contesté par le P. Secchi ». Et j'ajoutais quelques développements empruntés à une Lettre de l'éminent astronome romain.

» Actuellement, M. Respighi maintient l'exactitude de ses observations, et M. Faye celle de la conclusion qu'il en a tirée.

» A mon tour, je demanderai la permission de laisser au P. Secchi le soin de défendre une assertion qu'il n'a pas émise à la légère. Je ferai remarquer seulement que je ne m'étais pas adressé à lui pour le prier de me tirer d'embarras, comme M. Faye le suppose. C'est de sa propre initiative, en me répondant à propos d'une autre question, que le P. Secchi voulut bien me communiquer un fait qui intéressait la discussion pendante.

» Mais, tout en profitant de l'appui que m'apportait une autorité aussi considérable, je me suis bien gardé de prendre parti entre l'illustre observateur du Collége romain et celui du Capitole, sur une question de fait dans laquelle je n'avais qu'à déclarer mon incompétence. Ma position est beaucoup plus simple : si le P. Secchi a raison, un argument regardé par M. Faye comme tout à fait décisif se trouve écarté; sinon, il reste encore à savoir si cet argument est vraiment décisif, et si, comme je le disais, le fait n'est pas susceptible de plusieurs explications.

» A vrai dire, l'opinion de M. Respighi s'accorderait peut-être mieux que celle du P. Secchi avec ma propre théorie. L'abaissement ou la suppres-

sion totale de la chromosphère sur les taches résulterait, non pas d'un engouffrement, mais de ce que le dégagement de gaz qui a lieu dans toute l'étendue de la surface solaire est intercepté dans l'axe des taches. Comme, d'autre part, il y a un dégagement particulièrement abondant à la périphérie de ces mêmes taches, dégagement qui donne lieu aux facules ambiantes, et au-dessus d'elles, dans la chromosphère, à un bourrelet qui enveloppe ces facules, il se peut faire que, dans les taches d'un petit diamètre, ces bourrelets se rejoignent au centre, et que la chromosphère y soit plus élevée qu'ailleurs. S'il en était ainsi, M. Respighi aurait raison pour les grandes taches et le P. Secchi pour les petites.

» On le voit donc, pour que le fait observé par M. Respighi, en supposant, je le répète, qu'il soit certain, vînt à l'appui de la théorie des cyclones, il faudrait d'abord que ce fait résultât véritablement d'un engouffrement de la chromosphère, ce qui est loin d'être évident. Mais, en outre, il faudrait que cet engouffrement ne pût être produit par un cyclone, ou au moins qu'on nous montrât un cyclone à la base. Or les mouvements tournants n'ont été aperçus dans les taches solaires que dans des cas très-exceptionnels.

» En définitive, tout ce qu'on peut rigoureusement conclure de l'observation de M. Respighi, c'est que la cause qui produit les taches est assez puissante pour déterminer, dans la chromosphère, une modification de même nature et du même ordre de grandeur que celle qui a lieu dans la photosphère. Or je suis si loin de contester cela, que toute mon objection repose précisément sur la grandeur de ces effets. Je montre que la seule cause que M. Faye ait pu découvrir pour ses tourbillons n'est pas capable, à beaucoup près, de produire des effets de cette importance. Donc cette cause n'est pas la cause des taches.

» Les personnes qui ont suivi cette discussion m'accorderont peut-être que cette objection, qui n'était pas la seule, était moins vague qu'elle ne l'a paru à M. Faye. J'ai en effet comparé la cause assignée aux cyclones solaires à celle à laquelle on attribue les cyclones terrestres. Pour cette comparaison, qui n'est, comme le disait M. Faye, qu'une affaire de calcul, j'ai admis les données mêmes que l'éminent académicien avait choisies aussi favorables que possible à sa théorie. Le calcul a décidé que l'accélération centrifuge dans le cyclone solaire n'était que $\frac{1}{181}$ de ce qu'elle est dans le cyclone terrestre, et cela en atténuant beaucoup la cause qui produit ce dernier. Or il est certain, d'autre part, que la dépression de la photosphère dans les taches, et aussi, d'après M. Respighi, celle de la chromo-

sphère, est égale à plusieurs milliers de fois celle que produisent les cyclones terrestres. En effet, un abaissement de 4 centimètres dans la colonne barométrique correspond, au niveau de la mer, à un déplacement en altitude de 430 mètres, soit $\frac{1}{15000}$ du rayon terrestre, et l'on sait qu'il y a des taches solaires dont la profondeur surpasse ce rayon.

» Ainsi la cause assignée aux taches par M. Faye aurait à peu près $\frac{1}{15000 \times 181}$ ou $\frac{1}{2500000}$ de l'intensité exigée par les phénomènes.

» En présence d'un tel résultat, l'absence d'un noyau solide ou liquide, la grandeur des masses en présence, etc., peuvent-elles être considérées autrement que comme de simples circonstances atténuantes?

» Il me reste à faire connaître à mon tour comment je conçois la constitution du Soleil, et comment je crois pouvoir expliquer les taches. Si j'ai différé jusqu'à présent cette publication, ce n'est pas seulement par suite de l'appréhension que j'éprouve naturellement au moment de soumettre au public, et surtout à l'Académie, des idées très-différentes de celles qui ont faveur aujourd'hui : c'est aussi et principalement parce que je désirais d'abord compléter quelques recherches destinées à mieux assurer les bases de cette théorie et à réfuter plus nettement les objections que je prévois.

» La discussion même qui s'est engagée sur la théorie de M. Faye était, à mes yeux, un motif de plus de différer encore; car il me semblait avantageux, pour la netteté des conclusions, que cette discussion restât complétement distincte en fait, comme elle l'est logiquement, de celle qui pourrait s'engager sur une autre théorie. Il y a en effet plus de deux théories possibles, et la mienne pourrait, contre mon attente, être reconnue inexacte ou même tout à fait absurde, sans que cela ajoutât rien à celle de M. Faye, sans que cela affaiblît en rien les objections qu'elle soulève. Aussi, dans l'examen que j'ai fait de cette théorie, si je me suis laissé guider par les vues qui me sont personnelles, je me suis attaché à ce que mes raisonnements en fussent complétement indépendants.

» Mais, après l'invitation formelle qui m'est faite par l'éminent astronome dans les *Comptes rendus* du 14 avril, et que, par suite d'une absence, je n'ai connue que très-récemment, j'aurais mauvaise grâce à me dérober plus longtemps à la discussion qu'il veut bien me faire espérer et je me mets en mesure de répondre très-prochainement à son désir.

» Dès à présent, je dois protester contre la qualification de *gratuite*, attribuée par M. Faye à l'hypothèse du noyau obscur. Dans le Mémoire que

j'ai eu l'honneur de présenter à l'Académie le 26 août 1872, et qui est entre les mains d'une Commission nommée par elle, je pense avoir démontré que cette hypothèse cesse d'en être une, parce qu'elle est seule possible. En faisant même abstraction de ce travail, on reconnaîtra, je l'espère, que ce n'est pas sans de bonnes et solides raisons, connues de tous, que Wilson, Herschel, Arago et tous les astronomes jusqu'à ces dernières années ont admis une manière de voir si contraire à ce qu'on pouvait penser de prime abord.

» Si, depuis lors, elle est tombée en discrédit, ce n'est pas qu'elle ait cessé de rendre compte, plus aisément que toute autre, des apparences de la surface solaire; car, s'il ne s'agissait que d'expliquer ces apparences, sans se préoccuper de la question de durée, aucun astronome, j'en suis convaincu, n'aurait même songé à en proposer une autre. C'est uniquement parce qu'on a cru reconnaître, et cela, à mon avis, par suite d'un dénombrement incomplet des cas possibles et des conditions du problème, c'est, dis-je, parce qu'on a cru reconnaître qu'en vertu des lois du rayonnement l'état de choses impliqué par cette hypothèse ne serait pas durable.

» Je ne veux pas revenir ici sur la valeur de cette difficulté; mais, lorsqu'une conception est aussi directement fondée sur les faits que celle du noyau obscur, quelques raisons qu'on puisse avoir dans la suite pour la rejeter, elle ne saurait jamais devenir une hypothèse gratuite. »

SPECTROSCOPIE. — *Recherches d'Analyse spectrale au sujet du spectre solaire;* par M. **J.-N. Lockyer.** Extrait d'une Lettre à M. Dumas.

« Les observations que j'ai l'honneur de vous adresser font suite à celles que j'ai déjà communiquées à l'Académie; elles ont trait au spectre des composés chimiques, et au spectre des mélanges artificiels.

» I. *Composés chimiques.* — J'ai étudié diverses séries de sels qui peuvent être divisées en deux catégories : 1° celles dans lesquelles les poids atomiques varient dans chaque série; 2° celles dans lesquelles les éléments associés varient dans chaque série. J'ai dessiné les spectres des sels suivants :

PbF^2, $PbCl^2$, $PbBr^2$, PbI^2,
SrF^2, $-Cl^2$, $-Br^2$, $-I^2$,
MgF^2, $-Cl^2$, $-Br^2$, $-I^2$,
BaF^2, $-Cl^2$, $-Br^2$, $-I^2$,
NaF^2, $-Cl^2$, $-Br^2$, $-I^2$.

» Toutes les conditions des diverses expériences ont été observées avec soin. J'ai employé les capsules d'aluminium indiquées dans ma première publication, et disposé les pôles de telle sorte, qu'ils pouvaient être à volonté entourés de n'importe quel gaz ou vapeur. Je me suis servi d'hydrogène dans quelques-unes de ces expériences, cet hydrogène étant purifié selon l'habitude par dessiccation et débarrassé de toutes traces d'hydrogène sulfuré; on le faisait ensuite passer sur des morceaux de sodium parfaitement purs, avant de le laisser arriver au pôle. J'ai fait usage de l'étincelle électrique d'induction produite par une pile de Grove, de cinq éléments, le circuit étant formé sans bouteille de Leyde.

» Les composés de plomb se comportent (dans l'air) comme il suit :

» Le fluorure donne les onze plus longues raies du métal; mais quatre d'entre elles sont peu apparentes.

» Le chlorure donne neuf raies; une d'elles très-courte.

» Le bromure donne six raies; une d'elles n'est qu'un simple point au pôle.

» L'iodure donne quatre raies distinctes et deux points, l'un desquels à peine visible.

» La diminution des raies en longueur et en nombre coïncide avec l'accroissement du poids atomique de l'élément non métallique, les raies devenant moins distinctes à mesure qu'elles deviennent moins longues.

» J'ai expérimenté ensuite sur le barium en faisant usage des composés de la même série : j'ai constaté une différence marquée pour les résultats obtenus comparativement aux composés de plomb, surtout pour le fluorure, son spectre étant beaucoup plus simple, puisqu'il consiste en quatre raies; le fluorure de strontium et le fluorure de magnésium ont donné le même résultat que le fluorure de barium. Je pense que cette anomalie est due à la nature excessivement réfractaire de ces fluorures, qu'aucune étincelle ne saurait fondre ou volatiliser.

» Le chlorure de sodium, le fluorure de sodium, le bromure de sodium et l'iodure de sodium ont donné des résultats tout à fait opposés à ceux des composés analogues du plomb, c'est-à-dire que l'iodure produisait le spectre métallique le plus complet.

» J'ai discuté la différence qu'on observe entre les spectres produits par une flamme et ceux que donne une faible décharge électrique. Des globules de chlorure furent chauffés dans une lampe Bunsen; BaI^2 donna l'apparence d'un spectre reconnu depuis pour être dû à l'oxyde, et une ligne d'une longueur d'onde de 5534,5, dépassant de beaucoup la plus longue

raie métallique du barium. Le bromure et le chlorure donnèrent les mêmes résultats que l'iodure; mais le spectre du chlorure était plus brillant. Le fluorure de barium donna à peine une trace de spectre, l'apparence du spectre de l'oxyde y étant à peine visible. Les sels du strontium suivent ceux du barium, la plus longue raie du strontium, 4607,5, apparaissant simultanément avec le spectre de l'oxyde; le fluorure de strontium, cependant, ne put produire aucun spectre.

» Ces résultats comparés avec ceux obtenus par une faible étincelle électrique, on constate qu'ils sont dus à une différence d'intensité; par exemple, le bromure de barium donne vingt-cinq raies par étincelle : ce sont les raies les plus longues. Dans la flamme, il ne donne qu'une raie; mais c'est la plus longue de toutes les raies du barium; elle dépasse de beaucoup toutes les autres en longueur. Quand les spectres produits dans la flamme sont comparés avec ceux produits par une étincelle à faible tension, les spectres des métaux appartenant à la combinaison sont dans le premier cas invariablement plus simples que dans le dernier, de sorte qu'il ne reste que la plus longue ou les plus longues raies.

» Mon aide de laboratoire, M. R.-J. Friswell, a déterminé la cause de la similitude des spectres des différents sels du même métal observés dans l'air, par quelques expériences qui conduisent à la conclusion que le spectre observé est réellement celui de l'oxyde.

» Les conclusions antérieures de Kirchhoff et Bunsen, de Mitscherlich et de Clifton et Roscöe, examinées avec détail, font voir que les observations faites sur les points étudiés, conjointement avec la détermination des longues et courtes raies des vapeurs métalliques, sont en faveur des vues avancées par Mitscherlich, Clifton et Roscöe; car tandis que les spectres des iodures, bromures, etc., de tout élément dans l'air sont semblables, comme l'ont dit Kirchhoff et Bunsen, le fait que ce n'est pas là le spectre du métal est établi par cet autre fait, que les plus longues raies du métal s'observent seules, et que la dissociation croissante fait ressortir les autres raies métalliques dans l'ordre de leurs longueurs.

Les spectres des sels ont été dessinés dans l'hydrogène : ici les spectres sont différents comme l'établit Mitscherlich, les raies métalliques apparaissant suivant la volatilité du composé, et les plus longues raies étant seules visibles dans le cas du composé le moins volatil.

» Voici les conclusions auxquelles j'arrive :

» 1° Un corps composé a un spectre aussi bien défini que celui d'un corps simple; mais, tandis que le spectre de ce dernier consiste en raies,

dont le nombre et l'épaisseur pour quelques-unes d'entre elles augmentent avec le rapprochement moléculaire, le spectre d'un corps composé consiste principalement en espaces cannelés, en bandes qui croissent de la même manière. Les molécules d'un corps simple et celles d'un corps composé sont affectées de la même manière par leur rapprochement ou leur éloignement; les deux spectres ont chacun leurs raies ou bandes longues et courtes. Dans chaque cas, la plus grande simplicité du spectre correspond au plus grand éloignement des molécules, et la plus grande complexité (un spectre continu) à leur plus grand rapprochement.

» 2° La chaleur nécessaire pour agir sur un composé, de façon à rendre son spectre visible, le décomposant en raison de sa volatilité, le nombre de raies vraiment métalliques qui apparaissent ainsi augmente en proportion de la dissociation, et, à mesure que les raies métalliques croissent en nombre, les bandes composées s'amincissent.

» J'ai examiné les observations de Mitscherlich, qui démontrent que les métalloïdes produisent la même disposition spectrale que les corps composés, et je demande si les molécules d'un métalloïde, dans leur structure, ne se tiennent pas entre celles des corps simples et celles des corps composés.

» Ces considérations sont appliquées aux spectres du Soleil et à ceux des étoiles; l'apparence générale du spectre solaire montre que, selon toute probabilité, il ne renferme pas de corps composés.

» Les cartes du P. Secchi, représentant les spectres d'un grand nombre d'étoiles, prouveraient d'une manière certaine l'existence de vapeurs composées dans l'atmosphère de quelques étoiles, et l'on peut supposer que les apparences changeantes d'une étoile variable (1) seraient dues à l'état d'équilibre instable dans la température de cette étoile, qui produirait, tantôt une grande absorption de molécules composées ou de métalloïdes, tantôt une absorption faible de molécules élémentaires.

» II. *Mélanges artificiels.* — La seconde partie de mes recherches a trait aux mélanges artificiels.

» J'ai dessiné des cartes des spectres des alliages dans les proportions suivantes :

	Pour cent.				
Sn + Cd	Cd = 10	5	1	0,15	
Pb + Zn	Zn = 10	5	1	0,1	
Pb + Mg	Mg = 10		1	0,1	0,01

(1) Je viens de trouver que j'ai été devancé dans cette idée par l'illustre Angström.

» J'ai remarqué que les raies du spectre du métal allié disparaissent à mesure que sa proportion devient moindre, les raies les plus courtes disparaissant les premières. Bien que l'on ait ici les premières données d'une analyse spectrale quantitative, cette méthode n'est pas encore applicable; mais d'autres recherches, qui sont en progrès, promettent des résultats beaucoup plus exacts.

» J'ai discuté l'influence de ces résultats sur notre connaissance de la couche absorbante du Soleil. »

PHYSIQUE. — *Réponse à la Note précédente de M.* Raynaud, *sur les résistances maxima des bobines magnétiques;* par M. **Th. du Moncel.**

« Je suis encore obligé de faire observer à M. Raynaud qu'il me fait dire ce que je n'ai pas dit. Je n'ai, en effet, jamais prétendu que le nombre des tours de spires d'une hélice magnétisante, d'un diamètre invariable, ne fût pas proportionnel à la racine carrée de la résistance de cette hélice, quand on fait varier la grosseur du fil; bien loin de là, je me suis servi de ce rapport pour comparer les forces attractives de deux électro-aimants de même diamètre, enroulés avec des fils de différente grosseur, et d'une longueur telle, que la résistance de l'un fût égale à celle du circuit extérieur, et que la résistance de l'autre fût supérieure à cette dernière dans le rapport de 1 à $\left(1+\frac{c}{a}\right)$. Cette comparaison, ainsi qu'on peut s'en assurer dans ma Note insérée dans *Les Mondes* du 29 mai 1873 (p. 192), entraîne en effet le rapport

$$\frac{F}{F'}=\frac{2+\frac{c}{a}}{2\sqrt{1+\frac{c}{a}}}=\frac{2+1}{2\sqrt{2}},$$

F représentant la force avec $H=R$,

F′ représentant la force avec $H=R\left(1+\frac{c}{a}\right)$,

et c étant égal à a avec une valeur de 1.

» J'ai dit simplement qu'*en réalité le nombre des tours de spires d'une bobine magnétique n'est pas représenté par la racine carrée de la résistance de cette bobine,* ce qui est bien différent au point de vue où je me suis placé. En effet, comme la valeur *réelle* ou absolue de t est $\frac{ab}{g^2}$, et que celle de H est $\frac{\pi ba(a+c)}{g^2}$, on ne peut admettre d'une manière générale que la première de ces deux

expressions soit égale à la racine carrée de la seconde, car il faudrait pour cela que $\pi(a+c)$ eût la même valeur que $\frac{ab}{g^2}$. Or cette absence des quantités a, b, c, g dans l'expression généralement discutée empêche de saisir les conditions de maximum qui se rattachent aux variations des divers éléments entrant dans la construction d'un électro-aimant, et qui entraînent d'autres conséquences, ainsi que je l'ai démontré.

Quant à la proportionnalité en question, elle est le résultat de ce que, pour une épaisseur donnée a, le fil de l'hélice, en diminuant de section, augmente proportionnellement de longueur; mais, comme sa résistance augmente en même temps et dans le même rapport, il arrive que, si g^2 est réduit dans le rapport de g^2 à $\left(\frac{g^2}{\alpha}\right)$, la longueur H sera multipliée par α et sa résistance par α^2, alors que le nombre de spires ne sera augmenté que dans le rapport de 1 à α.

» La formule posée par M. Raynaud, dans laquelle R est rendu fonction de g, n'est en définitive autre que celle que j'ai donnée moi-même pour exprimer la force magnétique dans le cas des électro-aimants, dont on fait varier le diamètre du fil, et qui est, pour la force propre de l'électro-aimant,

$$F = \frac{g^2 E ab}{[qRg^4 + f^2 \pi ba(a+c)]},$$

et, pour la force attractive,

$$A = \frac{E^2 a^2 b^2 g^4}{[qRg^4 + f^2 \pi ba(a+c)]^2}.$$

Ces formules ont été publiées dans mon *Exposé des applications de l'électricité*, t. II, p. 13 et 559, dans mes *Recherches sur les meilleures conditions de construction des électro-aimants*, p. 11 et 125, et dans *Les Mondes*, t. XXXI, p. 191. Seulement, pour être plus clair, je les ai simplifiées dans le cas où on les discute en prenant pour variable l'épaisseur des couches de spires a; *mais alors* R *est supposé évalué en unités de même ordre que la longueur de l'hélice magnétique*. Je ferai même observer à ce propos que la formule de M. Raynaud est incomplète, pratiquement parlant, en ce sens qu'elle ne tient pas compte de la constante q qui représente le rapport de conductibilité des métaux de R et de H divisé par le carré du diamètre de R (1), ni du facteur f qui représente le coefficient par lequel il faut diviser g pour avoir le diamètre du fil dépourvu de sa couverture isolante.

---

(1) Cette constante, quand R est estimé en mètres de fil télégraphique de 4 millimètres, que H est en fil de cuivre, a pour valeur 375000.

» Les avantages des formules que j'ai posées sont, comme je l'ai déjà dit, de permettre d'en déduire d'autres conditions de maximum qui peuvent être importantes pour la construction des électro-aimants.

» Ainsi, si l'on fait varier dans un électro-aimant le diamètre du fer (représenté dans la formule en question par c), afin d'établir une relation constante entre l'épaisseur de l'hélice a et ce diamètre, et qu'on se guide sur celui-ci pour satisfaire aux conditions d'application de l'électro-aimant, la résistance de l'hélice doit être calculée d'après les conditions de maximum qui concluent à l'égalité des deux résistances R et H; et si, cette hypothèse étant admise, on suppose invariables l'épaisseur de l'hélice et le nombre t des tours de spires, la force attractive A devient proportionnelle au diamètre c multiplié par le carré de l'intensité du courant et a pour expression

$$A = \frac{E^2 c}{[2\pi(a+c)]^2};$$

mais cette fois R et H varient en même temps. Or, en prenant la dérivée de cette expression par rapport à c considéré comme variable et l'égalant à zéro, on trouve que les conditions de maximum répondent à $a = c$, c'est-à-dire à l'égalité de l'épaisseur de la bobine et du diamètre du fer de l'électro-aimant.

» D'un autre côté, si l'on fait varier la quantité b, c'est-à-dire la longueur de la bobine, on ne constate, il est vrai, aucun maximum; mais si l'on fait de cette longueur une fonction *constante* m du diamètre de l'électro-aimant et qu'on recherche la valeur la plus convenable à donner au multiple m de ce diamètre pour la représenter, on peut arriver à la déduire en partant des conditions de maximum de la formule

$$A = \frac{E^2 m^2 c^4 c^{\frac{3}{2}}}{(Rg^2 + 2\pi c^2 m)^2},$$

dans laquelle, le diamètre c étant supposé variable et égal à l'épaisseur de l'hélice a, les quantités a, b, c varient toutes en même temps et entraînent pour A, non-seulement la proportionnalité au carré de l'intensité du courant et au carré du nombre des tours de spires, mais encore la proportionnalité à la puissance $\frac{3}{2}$ des diamètres (loi de Dub).

» Dans ces conditions, le maximum de la formule précédente répond à

$$m = 11 \frac{Rg^2}{2\pi c^3};$$

mais comme c, étant pris pour variable, n'a plus la même valeur que dans

l'hypothèse où, étant fixe, la résistance de l'hélice doit être égale à la résistance du circuit extérieur R, et que cette quantité c exprime le diamètre fixe qui aurait entraîné cette condition multiplié par $\sqrt[3]{11}$, on peut en conclure que l'expression $\frac{2\pi c^3}{g^2}$ représente par le fait la longueur d'une hélice égale à R dont le fer aurait pour diamètre $\frac{c}{\sqrt[3]{11}}$ et pour longueur $\frac{c}{\sqrt[3]{11}} \times 11$. Il en résulte que le facteur $\frac{Rg^2}{2\pi c^3}$ peut être considéré comme égal à 1, et dès lors la valeur de m devient égale à 11, résultat bien voisin du chiffre indiqué par M. Hughes, qui est 12.

» Il me reste encore à dire, en réponse aux observations de M. Raynaud, que la différence d'action des différentes rangées de spires, suivant leur distance au centre magnétique, tient principalement à l'accroissement de résistance que ces spires acquièrent en s'éloignant de ce centre *par suite de leur plus grand diamètre*. Si l'on tient compte de cette différence de résistance au moyen d'un rhéostat, on reconnaît expérimentalement que la différence d'action de ces différentes rangées est excessivement minime dans les conditions ordinaires des électro-aimants. Or c'est précisément pour corriger cet accroissement de résistance et uniformiser l'action des spires que les Anglais augmentent successivement le diamètre du fil des hélices magnétiques. Comme, dans les formules complètes que j'ai posées, *il est tenu compte de ces variations de résistance*, puisque la longueur de l'hélice et le nombre des spires y figurent d'une manière *exacte et absolue* et *indépendamment* l'un de l'autre, on peut compter sur l'exactitude des conséquences qui peuvent en être déduites. Mais il n'en aurait pas été de même si, comme dans les formules généralement discutées, la longueur de l'hélice eût été calculée d'après la simple proportionnalité de la résistance au nombre des tours de spires, proportionnalité qui, pour des épaisseurs différentes de l'hélice, n'est pas exacte.

» J'ajouterai en terminant que les conclusions de M. Raynaud sont *les mêmes que les miennes;* seulement ce qu'il prend pour un cas particulier est bien un cas général, puisqu'il s'applique à toute bobine magnétique que l'on a entre les mains et dont le maximum d'action correspond, ainsi qu'on l'a vu, à une résistance du circuit extérieur plus petite que sa résistance propre. »

PHYSIQUE. — *Relation entre les phénomènes électriques et capillaires.* Note de M. G. **Lippmann**, présentée par M. Pasteur.

« 1. La surface d'une goutte de mercure placée dans un vase de verre et baignée par de l'acide sulfurique étendu se contracte vivement, en devenant plus convexe, lorsqu'on la met en communication métallique avec une pointe de fer ou de cuivre qui touche le liquide acidulé. Il se produit alors un courant électrique qui polarise la surface du mercure. L'expérience démontre : 1° que la contraction de la surface est due à un changement de sa constante capillaire, cette constante et la force électromotrice de polarisation étant fonctions continues l'une de l'autre ; 2° que, réciproquement, une extension de la surface produite par une action purement mécanique la polarise comme l'eût fait un courant électrique.

» 2. *Variation de la constante capillaire d'une surface de mercure polarisée par l'hydrogène.* — La méthode employée a consisté à polariser le sommet d'une colonne de mercure contenue dans un tube de verre par le courant d'un élément Daniell. La valeur de la constante capillaire résultait de la mesure de la dépression produite par le ménisque. La disposition même qui fournissait le courant permettait de mesurer la force électromotrice de polarisation, par la méthode dite d'opposition. Les résultats ont été constants et concordants. La constante capillaire varie de $30^{mg},4$ à $41,3$, quand la force électromotrice de polarisation varie de zéro à 1 Daniell.

» En employant comme tube de verre une pointe effilée, de $\frac{1}{50}$ de millimètre de diamètre environ, placée devant l'objectif d'un microscope, on obtient un *électromètre capillaire* d'une extrême sensibilité, très-propre à mesurer des forces électromotrices. La tension libre aux pôles d'un Daniell est mesurée par une pression de plus de $\frac{1}{3}$ d'atmosphère. L'approche d'un plan d'épreuve faiblement chargé produit, par influence, un courant qui refoule le ménisque.

» 3. *Polarisation produite par une variation de la surface.* — En remplaçant la pile, soit par un électromètre de Thomson modifié par M. Kirchhoff, soit par un galvanomètre, et en déplaçant mécaniquement la colonne de mercure, on s'est assuré que la constante capillaire de la surface et sa force électromotrice varient d'une manière continue, en même temps que cette surface se développe. La quantité d'électricité produite a été mesurée en valeur absolue; elle est indépendante de la forme des surfaces, et simple-

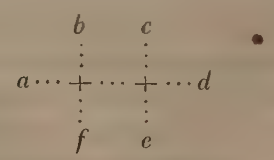
ment proportionnelle à l'accroissement de l'aire. Ces quantités changent de signe quand la surface diminue au lieu d'augmenter.

» 4. *Machine motrice électrocapillaire.* — On a pu construire, d'après les principes exposés plus haut, un moteur qui transforme indéfiniment le courant de la pile en travail mécanique. Deux masses de mercure baignées par de l'eau acidulée peuvent servir alternativement d'électrode négative au courant d'un élément Daniell. Dans chaque masse est partiellement immergé un faisceau de tubes de verre, ouverts aux deux bouts. A chaque inversion du courant, l'un des faisceaux monte, l'autre descend. Un système de levier transforme ce mouvement alternatif en mouvement de rotation. La machine fait elle-même fonctionner son commutateur. Lorsqu'on remplace la pile par un galvanomètre, et qu'on fait tourner le volant de la machine à la main, l'aiguille est déviée tant que dure la rotation, et dans un sens qui change en même temps que celui de la rotation. »

THERMOCHIMIE. — *Sur les points d'ébullition et les volumes moléculaires des isomères chlorés de la série éthylique.* Note de M. G. **Hinrichs**, présentée par M. Berthelot.

« L'existence des isomères est la meilleure preuve de la réalité des atomes; mais jusqu'à présent on n'a pas réussi à déterminer les propriétés des isomères en fonction de leur structure atomique, telle que les réactions chimiques ont établi cette structure, représentée par les formules développées ordinaires.

» Parmi le grand nombre d'isomères qui sont connus, les dérivés chlorés de l'éthylène C^2H^4 et de l'acétène C^2H^6 (éthane ou hydrure d'éthylène) ont une importance toute spéciale, parce que leur constitution atomique est bien connue et parce que leurs propriétés physiques sont très-distinctes. Je devais donc appliquer ma théorie mécanique des rotations des molécules à ces isomères. Les résultats obtenus sont les suivants :



» La figure ci-jointe représente la projection horizontale d'une molécule, les deux atomes de carbone étant indiqués par les signes +, à l'unité de

distance, et les lettres *a*, *b*, *c*, *d*, *e*, *f* indiquant les atomes d'hydrogène ou de chlore. De plus, le plan de ces 6 atomes est situé à l'unité de distance de la ligne des deux carbones, et la distance horizontale entre ces mêmes atomes est prise aussi égale à l'unité. Alors on trouvera, pour les moments d'inertie maxima I et minima i, les valeurs suivantes, n représentant le nombre d'atomes de chlore substitués :

	n.....	2	3	4	5	6
	M....	99	133,5	168	202,5	237
Série de l'acétène.	I.....	92	125,5	190,8	255,9	344,3
	i.....	43	106	140	182	199
	$\frac{I}{i}$.....	2,1	1,2	1,3	1,4	1,7
Série de l'éthylène.	I.....	170,0	204,0	251,4	297,0	344,3
	i.....	10	58	126	152	199
	$\frac{I}{i}$.....	17,0	3,5	2,0	2,0	1,7

l'ordre de substitution de l'hydrogène par le chlore étant

Pour la série de l'acétène.......... *b f a c e d*;
» de l'éthylène......... *a d b f c e*.

» Si l'on construit les courbes des points d'ébullition comme ordonnees sur les moments d'inertie maxima I comme abscisses, on voit que les courbes des deux séries s'entrelacent et s'approchent d'une seule et même droite. C'est exactement comme il doit être d'après ma *Mécanique moléculaire*, parce que, au point d'ébullition, les molécules échangent l'axe de rotation du moment d'inertie minimum contre celui du moment maximum. J'ai constaté la même concordance entre les prévisions de la théorie et les résultats des expériences pour les isomères nombreux des alcools, éthers, acides, hydrocarbures, etc., des radicaux alcooliques, et même pour les dérivés des radicaux aromatiques.

» La formule théorique

$$t' = 14^\circ + 0,487\,\mathrm{I}$$

nous donne les valeurs calculées du point d'ébullition ; les déviations $\delta t'$ des valeurs observées étant

n.......	2	3	4	5	6
Acétène, $\delta t'$......	$-$ 0,8 Sch. (*)	$-$0,1	$-$4,9	+8,4	+0,3
Éthylène, $\delta t'$......	$-$11,8	+0,7	+2,6	$-$4,6	

(*) Valeur donnée par Schorlemmer dans sa *Chimie organique*. Toutes les autres données sont prises dans le *Traité de Chimie organique* de M. Berthelot. (Paris, 1872, p. 57 et 78.)

» La grande déviation pour le premier dérivé de l'éthylène s'explique par la valeur excessive du rapport $\frac{I}{i}$. Pour le terme $n = 2$ de la série de l'acétène, la valeur donnée dans la *Chimie* de M. Berthelot donne $+ 7,8$, et pour $n = 5$ le Traité de Schorlemmer donne $+ 16,4$. Ces erreurs n'ont pas beaucoup d'importance, parce que les observations ne s'accordent pas entre elles; il faut les répéter.

» Les volumes moléculaires doivent s'accroître avec le moment d'inertie minimum i, si les atomes ont un mouvement de rotation autour de cet axe; de plus, la partie constante du même volume doit être plus grande pour la série de l'éthylène que pour la série de l'acétène, parce que les 2 atomes a et d de chlore, situés presque dans l'axe de rotation de la série d'éthylène, augmentent le volume constamment. Les formules

Série acétène, v'.................... $3,70 + 0,017\,i$,
Série éthylène, v'.................... $4,20 + 0,017\,i$,

satisfont à ces conditions théoriques, et donnent les valeurs v observées, si l'on ajoute les corrections $\delta v'$ suivantes :

n....	2	3	4	5	6
Série de l'acétène, $\delta v'$...	0,00	+0,01	0,00	+0,05	Solide.
Série de l'éthylène, $\delta v'$...	−0,07	0,00	−0,55	−0,01	»

» L'unité des volumes moléculaires adoptée ici est le volume d'une molécule d'eau. Les densités sont celles données dans le Traité de M. Berthelot. La seule déviation sérieuse se trouve chez l'éthylène 4; il est très-probable qu'une révision de la densité donnera un résultat meilleur.

» On voit que les propriétés caractéristiques des composés isomères sont d'accord avec les prévisions générales et les données numériques de la théorie des rotations moléculaires. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'éthylacétylène formé par synthèse et sur son identité avec le crotonylène.* Note de M. L. **Prunier**, présentée par M. Berthelot.

« 1. L'éthylacétylène est un carbure d'hydrogène formé synthétiquement par M. Berthelot, qui l'a obtenu en faisant agir directement l'acétylène sur l'éthylène à la température du rouge sombre (1). Les deux gaz s'unissent

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. IX, p. 466.

à volumes égaux avec condensation de moitié :

$$\underbrace{C^4H^2}_{\text{Acétylène.}} + \underbrace{C^4H^4}_{\text{Éthylène.}} = \underbrace{C^8H^6}_{\text{Éthylacétylène.}}$$

La formation de ce carbure constitue l'une des synthèses pyrogénées les plus simples et les plus élégantes.

» 2. Je me suis demandé si l'éthylacétylène était identique avec quelqu'un des carbures de même formule qui ont été obtenus jusqu'à présent, notamment avec le crotonylène, carbure que M. E. Caventou, qui l'a découvert, a tiré du bromure de butylène (dérivé lui-même de l'alcool amylique) en enlevant à ce bromure deux équivalents d'acide bromhydrique.

» D'ailleurs j'ai observé que le crotonylène prend naissance dans la réaction de la chaleur rouge sur les carbures de pétrole, et j'ai préparé, par ce moyen, des quantités considérables de son bromure $C^8H^6Br^4$, qui, dans certaines conditions, peut cristalliser directement dans les flacons à brome. C'est, comme on le sait, un corps doué de propriétés extrêmement caractéristiques.

» Au surplus, la naissance du crotonylène dans cette réaction et dans plusieurs autres analogues me paraît pouvoir être rapportée à la présence simultanée et à l'action réciproque de l'éthylène et de l'acétylène qu'on y rencontre en effet.

» 3. Pour éclaircir définitivement ce point, j'ai fait passer dans un tube de porcelaine chauffé au rouge sombre un mélange gazeux, à volumes à peu près égaux, d'acétylène et d'éthylène : les deux gaz se sont combinés conformément à la réaction rappelée plus haut.

» Il est bon d'avoir soin, d'une part, de maintenir la température sensiblement au-dessous du rouge, et d'autre part de faire passer un peu rapidement dans le tube les gaz préalablement mélangés, de manière à ne pas prolonger l'action de la chaleur.

» De cette façon, l'éthylacétylène prend naissance en quantité assez notable pour pouvoir être déjà facilement manifesté avec 8 à 10 litres tout au plus du mélange des deux gaz, c'est-à-dire une dizaine de grammes de matière.

» A cet effet, j'ai dirigé les gaz provenant de la réaction dans des flacons à brome convenablement disposés. Les liqueurs bromées ont ensuite été réunies et abandonnées, deux jours environ, en contact avec un léger excès de brome : de la sorte, l'éthylacétylène passe à l'état de tétrabromure, $C^8H^6Br^4$.

» 4. Pour l'isoler, on s'est débarrassé par distillation (jusque vers 130 degrés) de la majeure partie du bromure d'éthylène, puis on a traité le résidu par l'alcool concentré. Il suffit ensuite de chasser l'excès d'alcool pour avoir une cristallisation immédiate de tétrabromure d'éthylacétylène.

» On reprend une seconde fois par l'alcool ou l'éther, et l'on obtient alors un corps volumineux, nacré, formé par des aiguilles ou des plaques extrêmement légères. Il fond à 113°-115°, et ne peut être distillé sans se décomposer.

» L'analyse a donné les résultats suivants :

I. — $0^{gr},275$ de matière ont fourni :

Acide carbonique	0,132
Eau	0,050

II. — $0^{gr},135$ de matière ont donné :

Bromure d'argent	0,2705

En centièmes :

	Théorie.	Expérience. I.	Expérience. II.
C	12,84	13,2	»
H	1,60	1,9	»
Br	85,56	»	85,3

» 5. La composition de ce bromure, son aspect et ses propriétés physiques très-caractéristiques, son point de fusion en particulier démontrent qu'il est identique avec le tétrabromure de crotonylène décrit par M. E. Caventou (1).

» 6. Cette réaction synthétique établit la constitution du crotonylène, qui n'est autre que l'éthylacétylène, $C^4H^2(C^4H^4)$. Elle donne lieu à des rapprochements plus étendus.

» On sait que l'aldéhyde crotonique et l'acide du même nom, $C^8H^6O^4$, ont pu être obtenus par M. Kekulé, en condensant ensemble deux molécules d'aldéhyde ordinaire.

» Ce mode de formation assigne à l'aldéhyde et à l'acide crotonique une constitution semblable à celle de l'éthylacétylène.

» Il en est de même des travaux de M. Cahours (2) sur l'acide crotonique, et de M. Frankland sur les différents isomères de cet acide.

(1) *Comptes rendus*, t. LVI, p. 646 et 712.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXVII, p. 137.

» Les formules suivantes peuvent servir à indiquer ces relations :

Éthylène...............	$C^4H^2(H^2)$	Éthylacétylène (crotonylène).	$C^4H^2(C^4H^4)$
Aldéhyde................	$C^4H^2(H^2)O^2$	Aldéhyde crotonique.......	$C^4H^2(C^4H^4)O^2$
Acide acétique............	$C^4H^2(H^2)O^4$	Acide crotonique..........	$C^4H^2(C^4H^4)O^4$

Il est probable que l'on pourra, conformément à ces formules, transformer l'éthylacétylène en aldéhyde crotonique, par les mêmes procédés d'oxydation directe qui ont permis à M. Berthelot de changer l'éthylène libre en aldéhyde ordinaire.

» En somme, dans cette reproduction par synthèse du crotonylène, on rencontre un nouvel exemple de la concordance des résultats obtenus par la synthèse pyrogénée, avec ceux que fournissent les méthodes indirectes qui procèdent à basse température.

» Ces recherches ont été faites au laboratoire de Chimie de l'École de Pharmacie, où je les poursuis actuellement, ainsi que la formation synthétique du propylacétylène et autres carbures isomères de l'éthylacétylène. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la synthèse de phénylallyle.* Note de M. C. **Chojnacki**, présentée par M. H. Sainte-Claire Deville.

« D'après la méthode de M. Wurtz, qui consiste à faire agir le sodium sur un mélange de combinaisons chlorées et bromées des divers hydrocarbures, on a réussi à remplacer l'hydrogène du benzol par presque tous les dérivés alcooliques de la série C^nH^{n+2}. Il était probable que l'on devait obtenir de la même manière la synthèse de l'hydrocarbure de la série C^nH^{2n-1}. Fittig et Bigot ont essayé, en effet, mais sans succès, l'action du sodium sur le benzol monobromé et l'iodure d'allyle. Récemment Tollens et Wagner ont employé le bromure au lieu de l'iodure d'allyle; mais ils n'ont obtenu que la diallyle et des résidus de décomposition. M. Aronheim a été plus heureux ; en faisant agir du sodium sur le chlorure de benzyle et l'iodure d'allyle, il a obtenu le benzylallyle. Suivant une autre voie, analogue à celle de Lincke, qui, en faisant agir le zinc sur la benzine et le chlorure de benzol a obtenu le phénylbenzol, j'espérais obtenir la synthèse de l'allyle-phényle par l'action du zinc sur le benzol et le bromure d'allyle.

» En chauffant à 100 degrés, sous pression, un mélange de parties égales de benzine et d'iodure ou bromure d'allyle avec $\frac{1}{5}$ en poids de

poudre de zinc, il se dégage d'épaisses vapeurs d'acide bromhydrique, et l'on obtient une huile de couleur foncée. En soumettant cette huile à la distillation, l'excès du benzol et du bromure d'allyle se sépare, et entre 130 et 160 degrés le produit lui-même passe à la distillation. Dans la cornue, il reste des résidus de la décomposition. La quantité du phénylallyle que l'on obtient est très-faible. Cet hydrocarbure bout à 155 degrés, et il se présente sous l'aspect d'une huile limpide d'une odeur agréable.

» L'analyse donne les résultats suivants :

	Calculé.	Trouvé.	
C^9	91,5	91,0	91,2
H^{10}	8,5	7,8	8,3

» Ces chiffres et le point d'ébullition qui se rapproche beaucoup de celui du propylbenzol (157) permettent de croire que cet hydrocarbure est véritablement la phénylallyle. J'ai l'intention, du reste, de poursuivre l'étude de ces dérivés, afin de m'assurer de la constitution et des propriétés les plus importantes de ce nouvel hydrocarbure.

» Ces recherches ont été faites au Laboratoire de Chimie de M. Schützenberger, à la Sorbonne. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les combinaisons du chlorure de titane et des éthers.* Note de M. E. DEMARÇAY, présentée par M. Cahours.

« Le chlorure de titane peut se combiner aux éthers oxygénés, ainsi qu'aux sulfures et sulfhydrates des radicaux alcooliques.

» Les éthers dont l'action sur le chlorure de titane a été étudiée sont les acétate, butyrate, valérianate, caproate, anyélate, benzoate, oxalate et succinate d'éthyle, acétate et valérianate d'amyle, benzoate de méthyle.

» Les combinaisons que le chlorure de titane forme avec les éthers des acides monobasiques répondent à trois types, qu'on peut représenter, E et E' désignant chacun un équivalent d'un éther distinct ou identique, par les formules

$$[Ti^2Cl^4]^2E, \quad Ti^2Cl^4E, \quad Ti^2Cl^4EE'.$$

» Les éthers des acides bibasiques fournissent les composés correspondants

$$[Ti^2Cl^4]^4E, \quad [Ti^2Cl^4]^2E, \quad Ti^2Cl^4E.$$

» Les premiers se préparent en ajoutant, goutte à goutte, à du chlorure de titane l'éther en quantité calculée. Pour obtenir les seconds, on dissout

les premiers, soigneusement purifiés, dans un poids calculé d'éther. Les troisièmes s'obtiennent à l'aide de procédés semblables à ceux qui permettent de faire dériver ceux-ci des premiers.

» Toutes ces combinaisons sont solides, colorées en jaune pâle, et se produisent avec un vif dégagement de chaleur. Elles ne sont pas volatiles; la fusion opérée à feu nu les altère. On ne peut les purifier que par fusions fractionnées au bain d'huile ou au bain-marie. Décomposées par la chaleur, elles laissent une masse charbonneuse pour résidu, tandis qu'il passe à la distillation un liquide qui baigne des cristaux de composition mal définie. Dans le cas de l'éther benzoïque, on obtient, au bout d'un très-grand nombre de distillations, un composé dont la composition paraît répondre à la formule

$$Ti^2Cl^4[C^{14}H^5O^4, C^4H^5][C^{14}H^5O^2, Cl]^2.$$

» L'eau, l'alcool et l'air humide décomposent ces produits en régénérant l'éther. Certains chlorures de radicaux d'acides paraissent pouvoir se combiner directement aux composés Ti^2Cl^4E : tel est le chlorure de benzoïle.

» Ces composés s'obtiennent difficilement en cristaux isolés; ils se présentent d'ordinaire sous la forme de masses cristallines où l'on ne distingue pas de formes nettes. Les combinaisons Ti^2Cl^4E, en voie de solidification, se recouvrent d'efflorescences cristallines.

» Quant à la constitution de ces composés, ce qui m'a paru le plus rationnel est de les considérer comme des chlorhydrines, analogues aux chlorhydrines siliciques de M. Friedel, unies à des chlorures de radicaux d'acides. Dans cette hypothèse, ce seraient des sortes de chlorures doubles. Je vais formuler ici, pour bien me faire comprendre, les trois combinaisons fournies par le chlorure de titane avec l'éther acétique.

$$[Ti^2Cl^4]^2C^4H^3O^4C^4H^5 = Ti^2\left\{\begin{matrix}O^2C^4H^5\\Cl^3\end{matrix}\right., Ti^2Cl^4, C^4H^3O^2Cl,$$

$$Ti^2Cl^4C^4H^3O^4C^4H^5 = Ti^2\left\{\begin{matrix}O^2C^4H^5\\Cl^3\end{matrix}\right., C^4H^3O^2Cl,$$

$$Ti^2Cl^4[C^4H^3O^4C^4H^5]^2 = Ti^2\left\{\begin{matrix}[O^2C^4H^5]^2\\Cl^2\end{matrix}\right., [C^4H^3O^2Cl]^2.$$

» Pour l'éther succinique, on peut écrire des formules de tous points analogues aux précédentes.

» La raison principale qui m'a conduit à considérer ces corps à ce point

de vue est que la trichlorhydrine $Ti^2O^2C^4H^5.Cl^3$, qui est connue, s'unit directement aux chlorures des radicaux d'acides et au chlorure de titane, pour donner naissance aux premiers composés. Cette trichlorhydrine s'unit aux différents éthers. Dans le cas particulier de l'éther acétique, on a le produit

$$Ti^2Cl^3.O^2C^4H^5[C^4H^3O^4C^4H^5] = Ti^2Cl^2[O^2C^4H^5]^2, C^4H^3O^2Cl,$$

qui est intermédiaire entre les corps (2) et (3), et qui, uni au chlorure d'acétyle, reproduit le corps (3).

» L'existence d'une combinaison contenant un excès du chlorure de benzoïle plaide également en faveur de cette manière de voir.

» On obtient, dans le cas de l'éther benzoïque, la série complète des composés

$$[Ti^2Cl^4]^2C^{14}H^5O^4C^4H^5 = Ti^2O^2C^4H^5.Cl^3, Ti^2Cl^4, C^{14}H^5O^2Cl,$$
$$Ti^2Cl^4, C^{14}H^5O^4C^4H^5 = Ti^2O^2C^4H^5.Cl^3, C^{14}H^5O^2Cl,$$
$$Ti^2Cl^4, C^{14}H^5O^4C^4H^5, (C^{14}H^5O^2Cl)^2 = Ti^2O^2C^4H^5.Cl^3, (C^{14}H^5O^2Cl^3),$$
$$Ti^2Cl^3.C^4H^5O^2, C^{14}H^5O^4C^4H^5 = Ti^2(O^2C^4H^5)^2Cl^2, C^{14}H^5O^2Cl,$$
$$Ti^2Cl^4.C^{14}H^5O^4C^4H^5 = Ti^2(O^2C^4H^5)^2Cl^2, (C^{14}H^5O^2Cl)^2.$$

» Le mode de décomposition de ces corps s'accorde également bien avec l'hypothèse de cette constitution.

» Les sulfures et les sulfhydrates des radicaux alcooliques se comportent avec le chlorure de titane de la même manière que l'éther normal. Tous ces composés se rattachent d'une manière très-simple aux combinaisons précédentes, en écrivant comme il suit leur formule brute :

$$Ti^2Cl^4, C^4H^5.HS^2 = Ti^2S^2C^4H^5.Cl^3, HCl,$$
$$Ti^2Cl^4, [C^4H^5]^2S^2 = Ti^2S^2C^4H^5.Cl^2, C^4H^5Cl,$$
$$Ti^2Cl^4, (C^4H^5.HS^5)^2 = Ti^2(S^2C^4H^5)^2Cl^2, (HCl)^2,$$
$$Ti^2Cl^4, (C^8H^{10}S^2)^2 = Ti^2(S^2C^4H^5)^2Cl^2, (C^4H^5Cl)^2.$$

» Les deux premiers sont rouge noirâtre et cristallisent mal ; le troisième est d'un rouge écarlate vif ; le quatrième est d'un beau rouge foncé. Ces deux derniers sont fort bien cristallisés. L'eau, l'alcool, les éthers les décomposent en mettant en liberté l'éther sulfuré.

» Je vais indiquer, en terminant, l'existence de deux corps intermédiaires entre les combinaisons oxygénées et sulfurées; leur formule indique leur

mode de formation :

$$Ti^2Cl^4, C^4H^5.HS^2, C^{14}H^5O^4C^4H^5$$
$$= Ti^2(S^2C^4H^5)(O^2C^4H^5)Cl^2, C^{14}H^5O^2Cl, HCl,$$
$$Ti^2Cl^4, C^8H^{10}S^2, C^{14}H^5O^4C^4H^5$$
$$= Ti^2(S^2C^4H^5)(O^2C^4H^5)Cl^2, C^{14}H^5O^2Cl, C^4H^5Cl.$$

» Les propriétés de ces corps sont entièrement analogues à celles des composés précédents. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la phénolcyanine.* Note de M. T.-L. **Phipson.**

« J'ai l'honneur de faire connaître à l'Académie un nouveau corps, dérivé du phénol, qui me paraît doué d'un grand intérêt, à cause des analogies qu'il présente avec certaines matières colorantes obtenues des lichens, et en ce qu'il peut jeter quelque lumière non-seulement sur la constitution de ces dernières, mais peut-être aussi sur celle de l'indigo.

» Ce corps, que j'appelle *phénolcyanine*, s'obtient directement du phénol, en dissolvant ce dernier dans l'alcool, ajoutant de l'ammoniaque liquide et laissant la solution dans un flacon partiellement clos pendant quelques semaines; puis, quinze jours après, quand la liqueur est devenue verdâtre, plus ou moins foncée, on lui ajoute deux fois son volume d'eau et $\frac{1}{4}$ de son volume d'ammoniaque liquide, et l'on abandonne le tout pendant six semaines environ. Au bout de ce temps, le liquide est devenu d'un très-beau bleu, très-foncé, et il s'est précipité au fond du vase une certaine quantité de phénolcyanine. Ce qui reste en dissolution peut être recueilli en jetant dans le liquide un excès de sel marin; on fait passer le tout sur un filtre, on dissout la matière dans l'alcool chaud ou dans la benzine, d'où on l'obtient par l'évaporation.

» Ainsi obtenue, la phénolcyanine se présente sous forme d'une matière résineuse, bleu foncé, paraissant noire, à reflet métallique cuivré comme l'indigo. Elle fond aisément, et se volatilise en partie en vapeurs pourprées; le reste se décompose et laisse un charbon poreux. Elle est soluble en bleu dans l'alcool, en pourpre dans l'éther, et en rouge pourpre dans la benzine. L'acide sulfurique concentré la dissout aisément, en vert bleuâtre; l'acide chlorhydrique a peu d'action à froid; l'acide nitrique la décompose et forme un dérivé nitré fort différent de l'acide picrique.

» La phénolcyanine est fort peu soluble dans l'eau pure, mais se dissout

dans l'alcool aqueux ammoniacal, et, une fois qu'elle est dissoute, ses solutions peuvent être étendues d'eau. Ces solutions sont bleu de ciel foncé à la lumière du jour, mais rouges de vin quand on les regarde par transmission à la lumière d'une flamme. Les acides les rougissent, comme la teinture de tournesol, et les alcalis ramènent la couleur bleue.

» L'hydrogène naissant (le zinc en solution acide) décolore complétement les solutions de phénolcyanine; mais au contact de l'air la couleur bleue revient peu à peu, s'il y a de l'ammoniaque en présence. Un mélange de sulfate ferreux et de chaux ne décolore pas les solutions de phénolcyanine, comme cela a lieu pour l'indigo; de sorte que, sous ce rapport, ce corps ressemble plus aux dérivés colorés de l'orcine qu'à ceux de l'indigo bleu.

» Mes analyses de ce nouveau corps n'ont pas été très-satisfaisantes, vu la petite quantité que j'en ai eue jusqu'à présent à ma disposition; je crois néanmoins pouvoir lui assigner la formule

$$C^{12}H^5NO^2, \quad \text{ou bien} \quad C^{12}H^7NO^4 = C^{12}H^5NO^2 + 2HO.$$

» L'orcéine, comme on sait, renferme $C^{14}H^7NO^6$, et l'indigo bleu $C^{16}H^5NO^2$: il est donc probable que l'on parviendra à les former l'un et l'autre artificiellement en partant de la phénolcyanine. La réaction par laquelle ce dernier corps est formé paraît être

$$C^{12}H^6O^2 + NH^3 + O^2 = C^{12}H^5NO^2 + 4HO,$$

ou bien

$$= C^{12}H^7NO^4 + 2HO. »$$

CHIMIE INDUSTRIELLE. — *Remarques relatives aux observations présentées par* M. Mène *sur la fabrication du sulfate d'ammoniaque à l'aide des déchets azotés;* par M. **L. L'Hote.**

« Le procédé de fabrication des sels ammoniacaux pour lequel M. Martin a pris un brevet (7 juin 1869) et qui, d'après M. Mène lui-même, n'est pas pratique, consiste essentiellement à substituer les terres alcalines, chaux, baryte, etc., à la chaux sodée; dans quelques cas seulement la soude caustique est indiquée.

» Dans le procédé que j'ai décrit (1), on commence toujours par attaquer la matière azotée avec de la soude caustique au dixième, puis on

(1) *Comptes rendus*, p. 1085 de ce volume.

empâte la masse visqueuse avec de la chaux éteinte. En distillant un mélange aussi intime de matière azotée et d'alcali, la combustion de la matière organique est aussi complète que dans les dosages de l'azote à l'état d'ammoniaque par la chaux sodée; le produit de la calcination, qui peut régénérer la soude caustique, ne contient ni charbon azoté ni cyanure. »

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Sur le dosage de l'acide phosphorique dans les engrais, coprolites, phosphates fossiles, etc.* Note de M. **Ch. Mène.**

« Dans une Note insérée aux *Comptes rendus* du 26 mai (p. 1288 de ce volume), M. Joulie parle du dosage de l'acide phosphorique soluble dans le citrate d'ammoniaque : c'est sur ce procédé au citrate d'ammoniaque que je désirerais appeler l'attention des chimistes.

» Le procédé au citrate d'ammoniaque consiste, comme je l'ai vu pratiquer dans certaines expertises, à traiter l'engrais par un acide (chlorhydrique ou azotique) étendu, de manière à dissoudre les phosphates, les calcaires, les sels alcalins, etc., et à filtrer pour séparer les matières insolubles (argile, sable, etc.). On ajoute à la liqueur claire de l'ammoniaque, qui forme généralement un précipité blanc abondant; on verse ensuite de l'acide citrique, jusqu'à redissolution de ce précipité; les quelques particules de précipité qui ne se dissolvent pas par l'acide citrique sont considérées comme de l'argile soluble, et sont filtrées. A la liqueur qui passe, on ajoute finalement du sulfate de magnésie, puis de nouveau de l'ammoniaque, et l'on considère le précipité comme du phosphate ammoniaco-magnésien, que l'on filtre, lave et calcine.

» Sans vouloir faire ressortir combien cette analyse est fautive, j'insisterai spécialement, d'une part, sur la solubilité du phosphate ammoniaco-magnésien dans un sel ammoniacal, et, de l'autre, sur la précipitation (par l'ammoniaque en excès) de toute la silice gélatineuse, que l'on dose comme étant du phosphate ammoniaco-magnésien. Pour bien se convaincre de ce que j'avance, il suffit de prendre quelques gouttes de silicate de soude étendues d'eau; on y verse de l'ammoniaque, il y a précipité; l'acide citrique le redissout, et l'ammoniaque, introduite de nouveau, le reprécipite. L'alumine, dans ces conditions, ne se reprécipite pas.

» Si l'on veut avoir une idée de l'erreur que l'on peut commettre, je citerai les résultats d'une expertise où un phosphate dit *fossile* était marqué pour contenir 70 pour 100 de phosphate tribasique de chaux, par la méthode au citrate d'ammoniaque, et qui, par le procédé au bismuth (mé-

thode Chancel), en a accusé 1,5 pour 100. J'oserais même aller plus loin, et signaler un fait déplorable : c'est que, sur des données analytiques pareilles, on a établi des extractions de calcaires, de coquilles, de roches dites *phosphates fossiles*, qui ne contiennent point ou qui contiennent très-peu de phosphates; or, tous les jours, ces soi-disant phosphates sont vendus et versés dans le commerce pour l'agriculture.

» Je ferai la même observation pour la méthode *à l'ammoniaque*, que beaucoup de laboratoires emploient pour doser les phosphates. Certainement on ne peut pas blâmer M. Bobierre d'avoir préconisé ce réactif pour doser les phosphates, car ce chimiste l'appliquait alors à l'analyse du noir animal et des os; or, dans ce cas, l'erreur qui pouvait en résulter était de 1 à 0,5 pour 100 (ces produits ne contenant que très-rarement de l'argile soluble, etc.); mais, aujourd'hui que l'on utilise l'ammoniaque pour analyser le phosphate des coprolites, des fossiles, etc., on doit en rejeter l'emploi, puisqu'il donne en même temps l'alumine, l'oxyde de fer, la silice soluble, etc., et que l'erreur, dans ce cas, n'a plus de limites. C'est ainsi que la différence peut être du tout au tout pour ces matières, et que, dans ce cas, l'acheteur n'a plus de garanties. J'ajouterai finalement que certains marchands de phosphates fossiles le savent si bien, qu'ils vendent au dosage du phosphate *par la méthode à l'ammoniaque;* or, dans ce cas, que doit faire la loi? C'est pour remédier à cet état de choses que j'ai cru devoir faire la présente Communication; je la terminerai en disant que, depuis dix ans environ, je me suis servi du procédé Chancel (au bismuth), et que jamais je n'ai eu d'erreurs sur ce point; j'ajouterai que, au laboratoire de M. Barral, j'ai toujours vu employer cette même méthode, et que dès lors on devrait la généraliser, puisqu'elle est exempte des erreurs *en trop* des autres procédés. »

MINÉRALOGIE. — *Note sur un sulfate bibasique de plomb, de l'Ariége;* par M. **Ed. Jannettaz.**

« En examinant quelques échantillons de minerais de plomb, placés aux *gisements* dans la collection minéralogique du Muséum d'Histoire naturelle, j'en ai remarqué un dont le faciès avait la plus grande analogie avec celui de la lanarkite de Leadhills (Écosse).

» La lanarkite, espèce créée par Brooke, serait, d'après son auteur, un sulfocarbonate de plomb. Cette substance a en outre, pour caractères, trois clivages, formant une zone : l'un d'eux, face *a* de Brooke, étant vrai-

ment parfait; les deux autres, face *u* et face *v* du même auteur, étant moins nets. Ces clivages font entre eux les angles suivants :

v/a	59°.15′
u/a	88.45
v/u	29.30

» Les autres caractères sont : une dureté faible, qui ne dépasse pas 2,5; une densité qui varie de 6,8 à 7; une solubilité incomplète, avec effervescence, dans l'acide azotique; la transparence complète, en lames minces; l'éclat adamantin, un peu résineux.

» M. Pisani a repris l'analyse des échantillons qui portent le nom de lanarkite dans les collections françaises, et de ceux auxquels les marchands anglais donnent encore cette dénomination aujourd'hui (1). Il a établi que c'est un sulfate bibasique de plomb Pb^2S; que l'acide carbonique ne joue aucun rôle essentiel dans la composition chimique de cette matière; que les caractères optiques l'assimilent aux substances du système klinorhombique; que le plan des axes optiques y est parallèle au plan de symétrie; que l'angle des axes optiques, mesuré dans l'huile, est de

$$2H = 65°3' \text{ rayons rouges}; \quad 2H = 63°55' \text{ rayons verts.}$$

» Les cristaux de l'Ariége que j'ai entre les mains sont allongés, étroits, minces, groupés parallèlement à leur allongement; on y observe quelquefois une gouttière assez semblable à celle de l'albite. Ils possèdent à un haut degré l'éclat adamantin des sels de plomb. Ils forment des faisceaux irrégulièrement disséminés sur une masse d'un blanc rosé, mêlée de parties brunes. Ils paraissent enveloppés d'une croûte un peu terne, d'un gris jaunâtre, parfois légèrement verdâtre, et souvent une matière jaune, terreuse, un oxyde de plomb, remplit les intervalles qui les séparent. Lorsqu'on les casse, on y remarque d'abord un clivage facile, à éclat nacré; on y discerne souvent deux autres clivages moins faciles, un peu discontinus, d'éclat un peu plus vitreux, qui concourent avec le précédent à constituer une zone dont l'axe est parallèle à l'allongement des cristaux. J'ai mesuré l'angle du clivage facile (face *a* de Brooke) et de celui qui correspond à la face *u* : il est de 91°43. Cette valeur est la moyenne de neuf mesures qui ont pour termes extrêmes 91°40′ et 91°47′. Le dièdre aigu supplémentaire

(1) Pisani, *Comptes rendus*, 13 janvier 1873.

serait de 88° 17′. Le second angle a/v m'a paru d'environ 120 degrés; je n'ai pu le déterminer aussi exactement que le premier. J'ai produit en même temps un quatrième clivage, oblique sur la zone a, u, v; mais celui-ci est peu brillant, et sa surface fibreuse ne m'a permis aucune mesure, même approchée. Sur la face a, j'ai observé le commencement d'un système d'anneaux colorés, aux teintes vives, très-rejeté latéralement sur la face u, un système d'anneaux complets, nombreux, à couleurs pâles. Le plan des axes optiques m'a semblé perpendiculaire à l'axe de la zone a, u, v.

» Ces cristaux, bien dépouillés de leur enduit au moyen d'un canif, montrent assez souvent une légère effervescence, lorsqu'on les traite par l'acide sulfurique.

» Si l'on dose l'acide carbonique qui s'en dégage, la quantité de gaz que l'on recueille, même après ébullition, ne dépasse pas 0,4 pour 100. En les analysant, j'y ai trouvé 14 pour 100 d'acide sulfurique; d'autre part, en les traitant, bien pulvérisés, par le même acide, dans un creuset de platine que j'ai chauffé à une température basse, puis à la température la plus élevée d'un bec Bunsen, j'ai constaté qu'ils absorbent 14 pour 100 d'acide, c'est-à-dire exactement la quantité d'acide que j'en avais retirée par l'analyse. Il est donc certain que ces cristaux consistent en un sulfate bibasique de plomb $\dot{P}b^2\dddot{S}$, identique à celui de Leadhills. Les phénomènes optiques confirmaient l'identité fournie par l'analyse.

» Au moyen d'un instrument encore inachevé, j'avais obtenu environ 64 degrés pour l'angle des axes optiques dans l'huile; mais, comme j'apercevais en même temps quelques causes d'erreur, j'ai proposé à M. Pisani de les mesurer avec son instrument. M. Pisani a eu l'obligeance d'opérer cette mesure devant moi. Il a obtenu, dans l'huile,

$$2H = 62°38' \text{ rayons verts}; \quad 2H = 64°28' \text{ rayons rouges}.$$

» La différence angulaire est donc ici de près de 2 degrés, tandis qu'elle ne dépasse guère 1 degré pour les deux sortes de rayons (rouges et verts) dans la lanarkite de Leadhills. Dans cette dernière espèce, on distingue facilement un système d'anneaux colorés brillants, lorsqu'on regarde au milieu de la face du clivage parfait, au travers du microscope d'Amici; dans l'espèce de l'Ariége, on n'aperçoit, dans les mêmes conditions, au travers de cette face, que les bords de ces anneaux rejetés sur les côtés; mais on peut voir le second système, celui des anneaux plus pâles, au travers de la face appelée u par Brooke.

» En résumé, la mine dite de *la Querri* dans notre Catalogue du Muséum, et qui est sans doute la mine appelée de *Laquorre*, vallée d'Aulus, Ariége (1), renferme, outre la céruse, un sulfate bibasique de plomb, que sa teneur en plomb et en acide sulfurique, ainsi que les angles de ses faces de clivage, et ses caractères physiques tendent à faire regarder comme identique à la lanarkite de Brooke, surtout aux cristaux généralement appelés de ce nom, qui ont été analysés par M. Pisani.

» En appelant base ou face p de la notation française la face u de Brooke; h^1 la face a, celle du clivage parfait; m, la face obtenue par le quatrième clivage, le fibreux, dont j'ai parlé plus haut, on peut dire que le sulfate bibasique de plomb cristallise en prismes klinorhombiques, dont la base est inclinée de 91° 43′ sur la face h^1, celle du clivage parfait; le plan des axes optiques est le plan g^1, celui de symétrie.

» Les cristaux de l'Ariége, comme ceux de Leadhills, qui ont été analysés par M. Pisani, ne diffèrent de la lanarkite de Brooke que parce qu'ils manquent d'acide carbonique.

» Comment s'expliquer ces analyses si concordantes de Brooke et de Thomson, qui affirment la coexistence d'un demi-équivalent d'acide carbonique, et d'un demi-équivalent d'acide sulfurique, dans les échantillons de l'espèce appelée jusqu'ici *Lanarkite?* Ce qui est évident, c'est que les cristaux de l'Ariége et ceux de Leadhills que possèdent nos collections présentent nettement les mêmes caractères, et ne renferment d'acide carbonique ni les uns ni les autres. »

ZOOLOGIE. — *Sur les affinités des* Etheostomata (*Agassiz*). Note de M. L. Vaillant, présentée par M. Blanchard.

« Dans son ouvrage *Lake superior*, M. L. Agassiz a proposé d'élever au rang de famille un ensemble de poissons de petite taille, habitant les eaux douces des États-Unis; ce groupe comprend les *Etheostoma*, Rafin., les *Pileoma* et les *Boleosoma*, Dekay, avec quelques genres établis plus récemment par M. Agassiz lui-même, et différents zoologistes américains. Cette famille serait caractérisée par l'absence des sous-orbitaires postérieurs, le premier, très-peu développé, existant seul, et ne présenterait ni pseudobranchie, ni vessie natatoire. Ces particularités anatomiques éloignant ces

(1) M. Landrin mentionne cette mine comme abondante en céruse. Voir l'ouvrage intitulé: *Du Plomb*, etc., par M. H. Landrin, p. 154. Firmin-Didot, 1857.

poissons des Percoïdes, auxquels ils étaient réunis par Dekay, le savant professeur de Cambridge les rapproche de la famille des Joues-Cuirassées; deux espèces nouvelles, décrites dans ce travail, sont placées entre les Cottes et les Gastérostées. Depuis, les mêmes opinions ont été de nouveau reproduites dans un Mémoire sur les poissons de la Tenessée, publié en 1854.

» Les zoologistes sont encore partagés sur ce point, et si Günther, Canestrini, Cope semblent revenir aux idées de Dekay, Troschel et Girard, d'un autre côté, adoptent encore la famille des *Etheostomatidæ*. Aucun d'eux ne s'expliquant sur les motifs qui les portent à préférer l'une ou l'autre manière de voir, il m'a paru intéressant, dans le rangement des collections du Muséum, d'étudier de nouveau cette question; ces observations m'ont conduit à des résultats très-différents de ceux obtenus par M. Agassiz.

» L'animal le plus complétement étudié a été le *Pileoma zebra*, Agassiz; j'en ai examiné le squelette et les viscères aussi en détail qu'on peut le faire sur un individu conservé dans la liqueur. Pour cette espèce, les trois caractères donnés par M. Agassiz n'existent certainement pas. L'arcade sous-orbitaire se compose d'un premier os triangulaire large, et de quatre osselets plus petits, les derniers grêles, styliformes, s'étendant jusqu'au frontal postérieur: elle est donc complète. On constate la même disposition sur le *Boleosoma Olmstedi*, Stor. sp., et l'*Hyostoma cymatogrammum*. Abb. sp.; ces trois types sont assez éloignés les uns des autres pour qu'il soit permis de regarder le fait comme général dans le groupe. Une pseudobranchie, rudimentaire il est vrai, mais cependant incontestable, existe dans le *Pileoma* et le *Boleosoma* cités plus haut. Pour ce qui est de la vessie natatoire, on en reconnaît facilement la présence chez le *Pileoma zebra*; elle est seulement peu développée et assez reculée à la partie postérieure de la cavité abdominale; au contraire, chez le *Boleosoma Olmstedi*, je n'ai pu en trouver trace; ce dernier fait est d'ailleurs conforme aux observations de Dekay.

» Les caractères sur lesquels se fonde M. Agassiz pour éloigner ces poissons des Percoïdes sont donc loin d'être absolus. Ce qui nous est connu, pour ces animaux, de l'organisation prise dans son ensemble, justifie-t-il un rapprochement avec la famille des Joues-Cuirassées ou celle des Gasterostées?

» En résumant les caractères généraux qui réunissent les différents genres *Pileoma*, *Etheostoma*, *Boleosoma*, *Hyostoma*, *Catonotus*, *Astatich-*

thys (1), *Hololepis*, les mieux établis comme se rapportant au groupe des *Etheostomatidæ*, on voit qu'ils ont tous six rayons branchiostéges, des dents en velours aux mâchoires, et, sauf le quatrième genre, au vomer et aux palatins; ils présentent deux dorsales distinctes, la première épineuse, égale ou supérieure en longueur à la seconde, qui est entièrement molle; le premier rayon étant sinon branchu, au moins articulé, les ventrales ont toujours une épine et cinq rayons mous; on trouve en arrière de l'anus une petite papille; les écailles des flancs sont cténoïdes et généralement grandes.

» Il est difficile de réunir des poissons ainsi caractérisés avec les *Gasterosteidæ*, qui ne présentent jamais que trois rayons branchiostéges, sont sans dents vomériennes ni palatines, ont enfin la peau nue ou revêtue de grandes plaques tout à fait spéciales.

» Quant aux Cottoïdes, leur nageoire dorsale épineuse est d'ordinaire notablement plus courte que la portion molle, et souvent on trouve à la ventrale moins de cinq rayons mous; le caractère tiré de l'articulation du sous-orbitaire avec les pièces de l'opercule est aussi trop important, dans l'état actuel de nos connaissances, pour qu'on soit autorisé à placer dans ce groupe des êtres chez lesquels cette disposition anatomique fait défaut.

» La présence d'une papille anale semble indiquer au premier abord une liaison entre les *Etheostomata* et les *Gobiidæ*. Chez ces derniers, comme on le sait, cet organe se rencontre d'une manière plus constante, et est plus développé que dans aucune autre famille des poissons osseux; mais ce caractère ne leur est pas pour cela spécial; et chez l'Apron, du groupe des Percoïdes, on trouve une papille anale aussi complète que chez les *Pileoma* et genres voisins.

» Les *Etheostomatidæ* ne peuvent donc être rapprochés de la famille des Joues-Cuirassées ou de l'une des subdivisions dans lesquelles on partage aujourd'hui ce groupe primitif de Cuvier. Les caractères généraux de ces poissons sont ceux des Percoïdes, surtout des *Percina*, première section de cette famille d'après M. Günther. La présence de six rayons branchiostéges seulement, le manque de dentelures au préopercule sont les seuls caractères aberrants; or certains *Percichthys* offrent la première de ces particularités, et la seconde n'a qu'une médiocre importance, puisque des

(1) Ce genre est identique au genre *Pœcilichthys* (Cope, non Agassiz) dont le nom doit être changé pour une rectification de nomenclature.

genres voisins nous montrent des variations analogues, les Aprions et même plusieurs Serrans, par exemple, ayant le bord du préopercule lisse. Dans cette division des *Percina*, les Éthéostomatides, qui méritent au plus d'être considérés comme une section, forment une chaîne se liant d'une part de très-près aux *Aspro* par le genre *Pileoma*, d'autre part, renfermant des types dégradés qui indiquent un passage aux Gobies. »

PHYSIQUE DU GLOBE. — *Observations magnétiques;*
Note de M. **Diamilla-Muller.**

« Dans un coin solitaire de la belle colline de Fiesole, près de Florence, j'ai établi, depuis le 1er mai, un observatoire magnétique temporaire, pour continuer, pendant toute la saison d'été, mes recherches sur les variations de l'aiguille, en rapport avec les phénomènes météorologiques et astronomiques, et spécialement pour reprendre, sous une autre forme, les expériences de Kreil sur l'influence de la Lune.

» Lundi dernier, 26 courant, j'ai fait une série d'observations continues, pendant l'éclipse partielle du Soleil.

» La marche diurne de l'aiguille de déclinaison n'a présenté, comme direction, aucune espèce d'anomalie.

» Toutefois, quelque temps avant l'éclipse, il s'est reproduit un fait qui confirme les observations antérieures, notées dans les circonstances analogues, et qui peut avoir une assez grande importance. Les oscillations de la barre aimantée de mon magnétomètre avaient une amplitude de dix parties de l'échelle, qui correspondent à 21′ 52″ d'arc. La durée de ces oscillations était en moyenne de 20 secondes. Quelque temps avant le commencement de l'éclipse, l'aiguille s'est arrêtée brusquement, demeurant immobile pendant environ trois quarts d'heure; ensuite elle reprit ses oscillations, très-petites d'abord, ayant une amplitude de 2 minutes à peine (moins d'une partie de l'échelle) et une durée double de la moyenne.

» Cette tranquillité subite de l'aiguille aimantée à l'approche de l'éclipse a été déjà remarquée, lorsque même le phénomène solaire est invisible; mais je pense qu'on devrait l'attribuer à la position spéciale des trois corps célestes, le Soleil, la Terre et la Lune, plutôt qu'à l'éclipse. Par conséquent, en rappelant ce fait, je n'ai d'autre but que de recommander aux observateurs de noter avec la plus grande exactitude le mode d'oscillation de l'aiguille aimantée à l'approche de l'heure de chaque nouvelle Lune...

» J'ai l'honneur d'annoncer également à l'Académie que les données

de la seconde série d'observations magnétiques simultanées (1), faites sur différentes parties du globe, le 15 octobre 1872, sont toutes parvenues.

» Cette seconde série sera publiée avec la première (29-30 août 1870).

» En attendant, de ces observations il paraît résulter :

» 1° Que la variation séculaire de la *déclinaison* (qui dépend du déplacement des lignes isogones, par suite de la révolution du pôle magnétique autour du pôle géographique) serait en raison inverse de la distance du lieu de l'observation à l'équateur magnétique. Cette variation serait donc d'autant plus grande annuellement, qu'elle serait plus voisine de cet équateur. En d'autres termes, la variation séculaire de la déclinaison serait en raison inverse de la latitude magnétique.

» 2° Que la variation séculaire de l'*inclinaison* serait proportionnelle à l'extension des parallèles magnétiques, c'est-à-dire à la grandeur des lignes *isoclines*. Par conséquent, elle serait en raison inverse de la valeur absolue de l'angle d'inclinaison.

» 3° Que la variation séculaire de l'*intensité* (force totale) serait proportionnelle à la variation séculaire de l'inclinaison. »

GÉOLOGIE. — *Recherches spectroscopiques sur les fumerolles de l'éruption du Vésuve en avril* 1872, *et état actuel de ce volcan.* Extrait d'une Lettre de M. L. **Palmieri** à M. Ch. Sainte-Claire Deville.

« Naples, 24 mai 1873.

» En vous priant d'offrir à l'Académie des Sciences de Paris le Mémoire que j'ai récemment publié sur l'éruption du 26 avril 1872, je désire ajouter que, depuis que j'ai terminé ce travail, j'ai fait un grand nombre de recherches spectroscopiques sur les sublimations des fumerolles et que j'ai découvert, dans la plupart d'entre elles, la présence du thallium. J'ai trouvé aussi, masquée dans ces fumerolles par d'autres produits, une substance assez rare au Vésuve : c'est l'acide borique. Les autres matières que j'ai mises en évidence sont mentionnées dans un Mémoire imprimé, où vous trouverez confirmées quelques-unes de vos observations, particulièrement sur l'acide carbonique.

» Depuis sa dernière grande éruption, le Vésuve est arrivé graduellement à un état de repos extraordinaire. Sur les bords du cratère et dans son intérieur, quelques fumerolles sont encore répandues; mais, depuis quelques mois, plusieurs ont disparu, et, en ce moment, la vapeur vient

---

(1) *Comptes rendus*, t. LXXIII, p. 1063; t. LXXVII, p. 57.

le plus abondamment du fond du cratère, dont la profondeur verticale est de 250 mètres.

» Les instruments de l'observatoire, c'est-à-dire le séismographe et l'appareil des variations, après les violentes agitations qu'ils avaient éprouvées au mois d'avril de l'année dernière, étaient arrivés peu à peu à un calme insolite; mais, aujourd'hui, ils commencent à s'agiter faiblement, de sorte que, après une période de décroissance, les phénomènes semblent reprendre de l'intensité. Mais le feu n'a pas encore paru dans l'intérieur du cratère. »

« M. **Ch. Sainte-Claire Deville**, à la suite de cette Communication, désire ajouter que, conformément à la pensée qui semble inspirer la dernière phrase de cette Lettre, il est assez disposé à admettre que la prochaine phase d'activité que subira le volcan sera celle qu'il a appelée la phase *strombolienne*, et qui consiste dans de petites éruptions, qui se feront jour au centre du cratère, placé au sommet de la montagne. Ce serait la répétition du fait qui s'est produit en juillet 1856, un an après la grande éruption de 1855, et qu'il avait cru pouvoir annoncer à l'avance. (*Cinquième et sixième Lettres* à M. Élie de Beaumont. *Comptes rendus*, t. XLIII, p. 213, 434 et 435.) »

« En l'absence de M. Charles Sainte-Claire Deville, obligé de quitter la séance, M. **Élie de Beaumont** fait observer que les Lettres de M. Deville, qui viennent d'être rappelées, ont inauguré une manière nouvelle de considérer les phénomènes volcaniques et une méthode particulière pour les observer. Les travaux de M. Deville font suite à ceux que notre illustre confrère, M. *Boussingault*, avait si heureusement exécutés pour déterminer les produits volatils des grands volcans des Andes, en s'inspirant lui-même de premiers essais faits anciennement par sir *Humphry-Davy*. L'Académie verra avec satisfaction que le vigilant observateur du Vésuve, M. *Palmieri*, est entré dans cette voie progressive, déjà suivie par M. *Fouqué* dans ses recherches sur l'Etna, sur Santorin et sur les caldeiras des Açores, sur lesquelles il a consigné, dans le dernier numéro des *Comptes rendus*, un Mémoire plein d'intérêt (1). L'emploi de la spectroscopie donne à l'école nouvelle un instrument de plus, dont la puissance égale la délicatesse, et qui, entre les mains de M. *Palmieri*, a déjà fourni de précieux résultats. La présence,

---

(1) *Comptes rendus*, p. 1361 de ce volume.

dans les sublimations des fumerolles du Vésuve, du *thallium*, ce métal nouveau retiré par M. *Lamy* de certains minerais pyriteux de la Belgique et d'autres pays (1), confirme d'une manière inattendue les relations déjà signalées entre les émanations volcaniques et les émanations métallifères qui ont introduit les métaux dans les filons. La présence de l'acide borique, aujourd'hui bien constatée dans les produits du Vésuve, vient à l'appui de la connexion déjà soupçonnée entre les volcans de l'Italie méridionale et les *soffioni* de la Toscane, dont les produits, concentrés dans les *lagoni*, en forment l'un des principaux gisements d'acide borique actuellement exploités.

» Le laboratoire des Hautes Études, habilement dirigé au Collége de France, depuis plusieurs années, par M. Charles Sainte-Claire Deville et M. Fouqué, donnera, on peut l'espérer, à ce genre d'études une impulsion croissante, qui sera puissamment encouragée par le concours et par les découvertes de M. Palmieri. »

M. **H. Germain** demande à l'Académie quel degré de confiance on doit avoir dans l'influence attribuée, sur le temps des quarante jours qui suivent, à une pluie survenue le 8 juin, jour de Saint-Médard.

Cette Lettre sera transmise à M. Ch. Sainte-Claire Deville.

M. **J. Bertrand** rappelle, à ce propos, que notre regretté Correspondant, M. *J. Fournet*, dans ses nombreuses et importantes publications météorologiques, a recommandé de ne pas dédaigner sans examen les *proverbes et dictons populaires* résultant de l'impression produite par une longue répétition de faits analogues entre eux.

M. **Élie de Beaumont**, sans entrer dans l'examen de la question, rappelle ce qu'a dit sur ce sujet M. *Poinsot*. Le proverbe relatif au jour de Saint-Médard remonte probablement beaucoup plus haut que l'établissement du calendrier grégorien : or, quand on a introduit ce calendrier dans l'usage officiel et liturgique, on a supprimé, pour une fois seulement, les fêtes de douze saints, ce qui a avancé de douze jours celles de tous les autres saints. Si aujourd'hui on faisait éprouver à toutes les fêtes un mouvement inverse, on reporterait la fête de saint Médard au 20 juin, jour peu éloigné

(2) *Comptes rendus*, t. LIV, p. 1255 (séance du 23 juin 1862).